

**THERMISCHE UND ELEKTRISCHE  
EFFEKTE BEI  
LASERINDUZIERTEN  
OBERFLÄCHENREAKTIONEN**

Dissertation  
der  
Fakultät für Physik der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

*vorgelegt von*  
**Wilfried Robers**  
*aus Stadtlohn*

München, den 25. November 1988



**THERMISCHE UND ELEKTRISCHE  
EFFEKTE BEI  
LASERINDUZIERTEN  
OBERFLÄCHENREAKTIONEN**

Dissertation  
der  
Fakultät für Physik der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

*vorgelegt von*  
**Wilfried Robers**  
*aus Stadtlohn*

München, den 25. November 1987

1. Gutachter: Prof. Dr. K. L. Kompa

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 1988

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Fragestellungen aus dem Bereich der laserinduzierten Gasphasenabscheidung (LCVD) metallorganischer Komplexe, speziell  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Da Photoelektronenemission und auch Ionenemission von Oberflächen unter Laserbestrahlung wichtige Parameter der Abscheidung sind, wurden die Quantenausbeuten für die Photoelektronenemission unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen. Es zeigte sich, daß bei Beleuchtung von Aluminium-Oberflächen mit geringer Energiedichte ( $< 1 \text{ mJ/cm}^2$ ) eines KrF-Lasers der Literaturwert für die Quantenausbeute ( $1 \cdot 10^{-5}$ ) bestätigt wird. Im Bereich um  $1 \text{ mJ/cm}^2$  wurde ein deutlicher, nichtlinearer Anstieg der Quantenausbeute auf Werte  $> 10^{-4}$  gemessen. Bei höheren Energiedichten wird der weitere Anstieg durch einsetzende Raumladungseffekte überdeckt. Da eine Erhöhung der an der Oberfläche anliegenden Hochspannung die Raumladungsgrenze nur geringfügig verschieben kann, wurde eine rechnerische Erfassung der Raumladungseffekte angestrebt. Zunächst wurde die Poisson-Gleichung für den Fall einer von Null verschiedenen Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen gelöst. Damit werden aber die Verhältnisse bei der gepulsten, laserinduzierten Photoemission noch nicht vollständig wiedergegeben, da ein sich ändernder Anteil der emittierten Elektronen wieder in die Kathode zurückgedrängt wird - ein Effekt, der in geschlossener Form kaum berücksichtigt werden kann. Es wurden daher zwei Modelle zur numerischen Simulation raumladungsbegrenzten Ladungstransports entwickelt. Zum einen wurde die Rotationssymmetrie analytisch in Form von vollständigen elliptischen Integralen berücksichtigt, wodurch die Bewegungsgleichungen auf zwei Dimensionen reduziert wurden. Zum zweiten wurde der Ladungstransport in einem eindimensionalen Modell durch die Wanderung unendlich ausgedehnter Ladungsscheiben von der Kathode zur Anode unter Berücksichtigung von Spiegelladungen beschrieben. Dieses Modell wurde an Kennlinien angepaßt, die bei geringen Energiedichten, d.h. ohne Raumladungseffekte, gemessen wurden. Mit Hilfe der so gewonnenen Parameter wurden dann Kennlinien für die raumladungsbegrenzten Fälle berechnet. Aus dem Vergleich von berechneten und gemessenen Kennlinien wurden schließlich die Quantenausbeuten berechnet, und zwar ergaben sich Werte von bis zu  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Bei Experimenten mit Adsorbat-bedeckten Oberflächen wurde eine deutliche Steigerung der Quantenausbeute durch  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Adsorbate im Vergleich zur sauberen Oberfläche festgestellt. Bei Energiedichten  $> 30 \text{ mJ/cm}^2$  wurden außerdem Ionensignale, aufgrund der Wechselwirkung des Lasers mit der Adsorbat-bedeckten Oberfläche, beobachtet. Bei weiteren Experimenten sind daher drei Effekte zu berücksichtigen:

- das nichtlineare Ansteigen der Quantenausbeute für die Photoelektronen-emission mit der Energiedichte des Lasers,
- die Erhöhung der Quantenausbeute durch  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Adsorbate und
- die Erzeugung von Ionen aus dem Adsorbat.

Die Photoemission wurde, neben den makroskopischen Oberflächen, auch an den mikroskopisch fein verteilten Oberflächen von Aerosolen untersucht, die sowohl in reiner Form als auch mit Adsorbatbeschichtung hergestellt wurden. Um eine gezielte Abscheidung aus einem Aerosol zu erhalten, ist eine effektive Aufladung der Partikel nötig. Hierzu wurden Experimente durchgeführt, bei denen erstmalig Aerosole mittels gepulster Laserstrahlung im Sichtbaren und UV aufgeladen wurden. Modellrechnungen, die die Aufheizung durch die absorbierte Laserstrahlung sowie mehrere Kühlterme berücksichtigen und aufgrund der so gewonnenen Temperatur thermische Emission bzw. Aufladung berechnen, können die gemessene Verteilung halbquantitativ beschreiben. Z.B. wird der energiedichtenabhängige Beginn einer Aufladung für unterschiedliche Teilchengrößen richtig wiedergegeben. Eine im Modell angenommene Verdampfung der Partikel aufgrund der hohen Temperaturen, konnte im Experiment als Abnahme des Durchmessers der Partikel nachgewiesen werden. Es wurde hauptsächlich mit Kohlenstoff-Aerosol gearbeitet, zusätzlich wurden aber auch verschiedene Nitride, Carbide und Oxide untersucht.

Zur Messung von Energietransfer-Prozessen an Oberflächen, wie sie für das Verständnis von LCVD-Reaktionen, aber auch für andere Oberflächenprozesse wichtig sind, wurde ein pyroelektrisches Detektorsystem entwickelt. Der Detektor besteht aus dem pyroelektrischen Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF).

Die Folie ist beidseitig mit einer  $1\ \mu\text{m}$  starken Metallisierung versehen, welche gleichzeitig die Oberfläche darstellt, an der die Energietransferprozesse beobachtet werden. Unter Benutzung spezieller Verstärker gelingt es, Energieüberträge von  $1\ \text{nJ}$  mit einer Zeitauflösung von  $1\ \mu\text{s}$  zu messen, wobei ein Rauschsignal von ca.  $0,5\ \text{nJ}$  beobachtet wurde. Die rauschäquivalente Energie (NEJ) berechnet sich zu  $2,7 \cdot 10^{-12}\ \text{J}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

Mit dem pyroelektrischen Detektor wurde Atom- bzw. Molekularstrahlstreuung von Edelgasen und schweren Molekülen untersucht. Es zeigt sich, daß Moleküle und auch schwere Edelgase unter bestimmten Strahlbedingungen die Oberfläche im Streuprozess abkühlen, d.h. dem Detektor Energie entziehen. Dieser erstaunliche Effekt wurde für den Fall des Xenon genauer untersucht. Unter bestimmten Randbedingungen bilden sich im kalten Atomstrahl Xe-Cluster, die im Streuprozess an der Oberfläche zerbrechen und der Oberfläche Energie entziehen. Damit ist die Möglichkeit einer empfindlichen Strahlanalyse im Hinblick auf Cluster gegeben.

Der beschriebene pyroelektrische Detektor läßt sich auch für weitere Fragestellungen, wie etwa Oberflächenreaktionen, Oberflächen- bzw. Adsorbatspektroskopie etc. einsetzen.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| I. EINLEITUNG . . . . .                                                  | 4  |
| II. PHOTOELEKTRONEN . . . . .                                            | 7  |
| II.1. Elektronen im Festkörper . . . . .                                 | 7  |
| II.2. Die verschiedenen Emissionsprozesse . . . . .                      | 10 |
| II.2.1. Thermische Emission . . . . .                                    | 12 |
| II.2.2. Photoemission . . . . .                                          | 12 |
| II.2.3. Feldemission . . . . .                                           | 15 |
| II.2.4. Kombination verschiedener Emissionsmechanismen . . . . .         | 18 |
| II.3. Aufheizung einer Metalloberfläche durch Laserbestrahlung . . . . . | 19 |
| II.3.1. Die Grundgleichungen der Wärmeleitung . . . . .                  | 19 |
| II.3.2. Programm zur Berechnung von Temperaturprofilen . . . . .         | 22 |
| II.4. Messung der Photoelektronenausbeute . . . . .                      | 28 |
| II.4.1. Experimenteller Aufbau . . . . .                                 | 28 |
| II.4.2. Nichtlineares Photoelektronensignal . . . . .                    | 33 |
| II.4.3. Photoemission von Quarz und Glas . . . . .                       | 39 |
| II.4.4. Zeitaufgelöste Signale im Raumladungsbereich . . . . .           | 40 |
| II.5. Der Effekt der Raumladung . . . . .                                | 41 |
| II.5.1. Die Lösung der Poisson-Gleichung . . . . .                       | 43 |
| II.6. Numerische Simulation des Raumladungsproblems . . . . .            | 46 |
| II.6.1. Beschreibung durch das dreidimensionale E-Feld . . . . .         | 46 |

|                                                                                                        |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| II.6.2. Erfassung der Rotationssymmetrie durch vollständige elliptische<br>Integrale . . . . .         | 49            |
| II.6.3. Das Scheibchen-Modell . . . . .                                                                | 50            |
| II.6.4. Anpassung des Modells an das Experiment . . . . .                                              | 55            |
| II.7. Der Effekt von Adsorbatschichten auf die Photoemission . . . . .                                 | 58            |
| II.7.1. Messungen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Adsorbatschichten . . . . .                            | 60            |
| II.7.2. Messungen mit $\text{SF}_6$ . . . . .                                                          | 66            |
| <br><b>III. PHOTO- UND THERMOIONISATION VON AEROSO-<br/>LEN . . . . .</b>                              | <br><b>67</b> |
| III.1. Emissions- und Aufladeprozesse an Aerosolen . . . . .                                           | 68            |
| III.2. Experimenteller Aufbau . . . . .                                                                | 71            |
| III.3. Messungen am polydispersen Graphit-Aerosol . . . . .                                            | 74            |
| III.4. Modell der thermischen Emission von lasergeheizten Graphit-<br>Kügelchen . . . . .              | 81            |
| III.5. Messungen am monodispersen Kohlenstoff . . . . .                                                | 89            |
| III.5.1. Abnahme des Partikeldurchmessers . . . . .                                                    | 90            |
| III.5.2. Energiedichtenabhängige Durchschnittsladung . . . . .                                         | 92            |
| III.6. Messungen an anderen Aerosolen . . . . .                                                        | 95            |
| <br><b>IV. PYROELEKTRISCHER DETEKTOR ZUR MESSUNG<br/>DES ENERGIEAUSTAUSCHES AN OBERFLÄCHEN . . . .</b> | <br><b>98</b> |
| IV.1. Motivation . . . . .                                                                             | 98            |

|                                                                                           |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| IV.2. Der pyroelektrische Effekt . . . . .                                                | 99      |
| IV.3. Das pyroelektrische Material Polyvinylidenfluorid (PVDF) . . . . .                  | 105     |
| IV.4. Beschreibung des Detektors . . . . .                                                | 107     |
| IV.4.1. Mechanischer Aufbau . . . . .                                                     | 107     |
| IV.4.2. Elektronische Konfiguration . . . . .                                             | 108     |
| IV.4.3. Thermische Grössen des Detektors . . . . .                                        | 111     |
| IV.4.4. Piezoelektrische Aktivität . . . . .                                              | 114     |
| IV.5. Charakterisierung des Detektors . . . . .                                           | 115     |
| IV.5.1. Eichung . . . . .                                                                 | 116     |
| IV.5.2. Empfindlichkeit . . . . .                                                         | 116     |
| IV.5.3. Signalanstiegszeiten . . . . .                                                    | 119     |
| IV.5.4. Linearität . . . . .                                                              | 121     |
| IV.6. Molekular- und Atomstrahlstreuung am pyroelektrischen Detektor . . . . .            | 123     |
| IV.6.1. Druckabhängigkeit des Detektor-Signals für Xenon . . . . .                        | 129     |
| IV.6.2. Zeitaufgelöste Signale . . . . .                                                  | 130     |
| <br>V. AUSBLICK . . . . .                                                                 | <br>141 |
| <br>Literaturverzeichnis . . . . .                                                        | <br>143 |
| Veröffentlichungen und Vorträge, die im Zusammenhang mit dieser<br>Arbeit stehen. . . . . | 155     |
| Danksagung . . . . .                                                                      | 156     |



## I. EINLEITUNG

Laser spielen in der Materialbearbeitung eine immer wichtigere Rolle. Zum einen bieten sich durch die spektral stark eingeeengte Strahlung neue Analysemethoden für eine genauere Oberflächencharakterisierung. Zum anderen ermöglichen gepulste Lasersysteme ein extremes Aufheizen genau begrenzter Volumina aufgrund der zeitlich begrenzten Dauer bis hinab zu  $fs$ -Impulsen. Die in einer kurzen Zeit in oberflächennahen Schichten durch den Laser deponierte Energie kann auf dieser kurzen Zeitskala nicht weiter ins Material diffundieren, so daß man extreme Aufheizraten von bis zu  $10^{14} \text{ K/s}$  erreicht. Durch Fokussierung läßt sich der aufgeheizte Bereich auch lateral genau eingrenzen. Da nach Abklingen des Laserimpulses ein kleiner Bereich des Materials auf hohe Temperaturen aufgeheizt ist, findet aufgrund des hohen Temperaturgradienten eine extrem schnelle Abkühlung mit vergleichbar hoher Abkühlrate statt (bis zu  $10^{14} \text{ K/s}$  [1]).

Somit bieten sich neue Verfahren der laserinduzierten Materialbearbeitung wie Ätzen [2], Ablation [3,4], Aufschmelzen mit anschließender Rekristallisation [5], sowie Laserannealing (Ausheilung), wobei begrenzte Gebiete des Festkörpers aufgrund des "Temperaturprogramms" in ihrer Kristallstruktur (um-)geordnet werden. Auch ist ein gezieltes Verdampfen vorgefertigter Schichten mit anschließender Deposition auf dem in direktem Kontakt angebrachten Substrat möglich [6], wobei in einem solchen Verfahren auch Gemische abgeschieden werden können [7].

Ein weiteres interessantes Gebiet ist das der laserinduzierten Gasphasenabscheidung ("Laser Chemical Vapor Deposition **LCVD**") [8,9]. Ein Molekülkomplex, der das abzuscheidende Material in die Gasphase trägt, wird durch die Einkopplung des Laserlichts im Bereich der Oberfläche zu einer Zerfallsreaktion angeregt. Derartige Verfahren können zur Kontaktierung oder Metallisierung von Halbleiterbauelementen oder auch zur Reparatur von Masken für die Chipproduktion angewandt werden. Es sind viele Variationen möglich, wie z.B. plasmaunterstützte [10] Verfahren.

Für metallische Abscheidungen eignen sich besonders die Metallcarbonyle, z.B.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  [11],  $\text{W}(\text{CO})_6$  [9], sowie die metallorganischen Komplexe  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  [12,13] und ähnliche Verbindungen (Pd, Cr, Co,...). Bei der genauen Untersuchung des Abscheideprozesses ergeben sich drei mögliche, völlig unterschiedliche

## Reaktionsmechanismen:

- Pyrolytische Abscheidung
- Photolytische Abscheidung
- Abscheidung durch dissoziativen Elektroneneinfang

Im ersten Fall dient der Laser nur zur Aufheizung bestimmter Oberflächenbereiche [14, 15], oder auch zur Aufheizung der Gasphase [16]. Beim Stoß der Moleküle mit der heißen Oberfläche nehmen diese genügend Energie auf, um den Zerfallprozeß einzuleiten. Bei der photolytischen Abscheidung werden die Moleküle durch Absorption der Laserphotonen in einen dissoziativen Zustand angehoben, der dann auf der Oberfläche abreagiert und nur das zentrale Metallatom als Abscheidung zurückläßt. Eine weitere Möglichkeit ist die des dissoziativen Elektroneneinfangs, wobei vom Laser ausgelöste Photoelektronen vom metallorganischen Komplex eingefangen werden. Die dadurch bewirkte Destabilisierung führt zum Zerfall des Komplexes auf der Oberfläche und damit zur Abscheidung.

Bisher lagen Ergebnisse für die pyrolytische [17] und photolytische [18] Abscheidung vor. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Meßverfahren zu entwickeln, um bei unterschiedlichen Oberflächen- und Beleuchtungsverhältnissen die Anzahl der emittierten Photoelektronen sowie deren Einfluß auf den Abscheidungsprozeß abschätzen zu können.

Eine weitere wichtige Frage bei allen Abscheidungsprozessen und generell bei allen Oberflächenprozessen ist die Messung des Energieübertrags auf die Oberfläche. Findet eine in der Gasphase initiierte Abscheidungsreaktion auf der Oberfläche endotherm oder exotherm statt? Oder, welche Energie überträgt ein an einer Oberfläche gestreuter Molekularstrahlimpuls auf diese? Hierzu wurde im Rahmen der Arbeit ein empfindliches ( $< 1 \text{ nJ}$ ) und gleichzeitig schnelles (1 MHz) pyroelektrisches Detektorsystem entwickelt, das sich zur Messung des Energieübertrags an Oberflächen für viele Fragestellungen (z.B. Molekularstrahlstreuung) einsetzen läßt.

Eine weitere interessante Möglichkeit eines Abscheideverfahrens, die in dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Abscheidung aus einem Aerosol, wobei das abzuscheidende Material als *subµm*-Partikel in einem Trägergas vorliegt. Durch laserinduzierte Photo- bzw. Thermoionisation gelingt es, die Partikel aufzuladen

und so für einen Abscheideprozeß in einem statischen elektrischen Feld aufzubereiten. Aufgrund der Partikelgröße kann man hier deutlich erhöhte Abscheideraten erwarten, da jedes abgeschiedene Teilchen bereits aus sehr vielen Atomen oder Molekülen besteht.

## II. PHOTOELEKTRONEN

### II.1. ELEKTRONEN IM FESTKÖRPER

Für spezifische Stoffeigenschaften sind hauptsächlich die äußeren Elektronen der Atome, die sogenannten Valenzelektronen, verantwortlich. Sie bestimmen chemische Bindungen und Bindungsstärken. Da die Elektronen durch Coulomb-Wechselwirkung an den Kern gebunden sind, zeigen die Valenzelektronen die schwächste Bindung (geringste Bindungsenergie), da sie sich zum einen bei großen Abständen befinden und zum anderen eine geringere Kernladung sehen, denn diese wird durch tiefer liegende Rumpfelektronen zum Teil abgeschirmt. Aufgrund dieser Abschirmung fällt die Coulomb-Kraft nämlich innerhalb des Atoms stärker als  $\sim r^{-2}$ , da sie außerhalb des neutralen Atoms verschwinden muß.

Im Festkörper ist die Oberfläche durch eine Potentialbarriere gekennzeichnet, durch die die Valenzelektronen daran gehindert werden den, Festkörper zu verlassen. Die Austrittsarbeit kennzeichnet die Höhe dieser Potentialbarriere und wird üblicherweise als Potentialdifferenz zwischen dem chemischen Potential  $\mu$  (das entspricht der **Fermi-Energie**  $E_F$ ) im Festkörper und dem Potential in genügender Entfernung vom Festkörper ("Vakuum-Level") definiert.

Es zeigt sich, daß für verschiedene kristallographische Oberflächen unterschiedliche Austrittsarbeiten gemessen werden. Außerdem hängt die Austrittsarbeit sehr vom Zustand der Oberfläche (Verunreinigungen, Adsorbate, Oxidschichten etc.) ab.

Betrachtet man die Elektronen im metallischen Festkörper als Fermi-Gas, so können maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins denselben Impuls besitzen (bzw. den gleichen Ort im Phasenraum besetzen). Besetzen diese Elektronen nun Energieniveaus mit möglichst niedriger Energie, so ist der höchste besetzte Zustand (bzw. niedrigste unbesetzte) durch die Fermi-Energie gekennzeichnet:

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3}{8\pi} n \right)^{2/3}; \quad \begin{array}{l} n : \text{Elektronendichte} \\ m : \text{Elektronenmasse} \end{array} \quad (II.1)$$

Die Gleichung ergibt sich aus der Unschärferelation und der daraus folgenden Annahme, daß jedes Elektron im Impulsraum ein Volumen von  $(h/L)^3$  beansprucht (L: lineare Abmessungen des Festkörpers). Löst man nun nach  $n$  auf, so ergibt

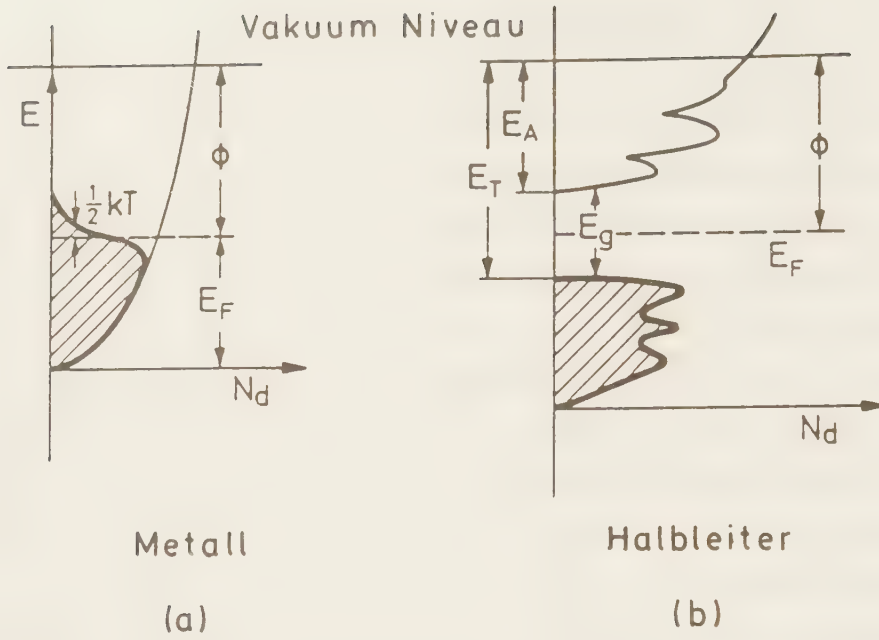


Abb. II.1: Elektronensysteme in Metallen und Halbleitern

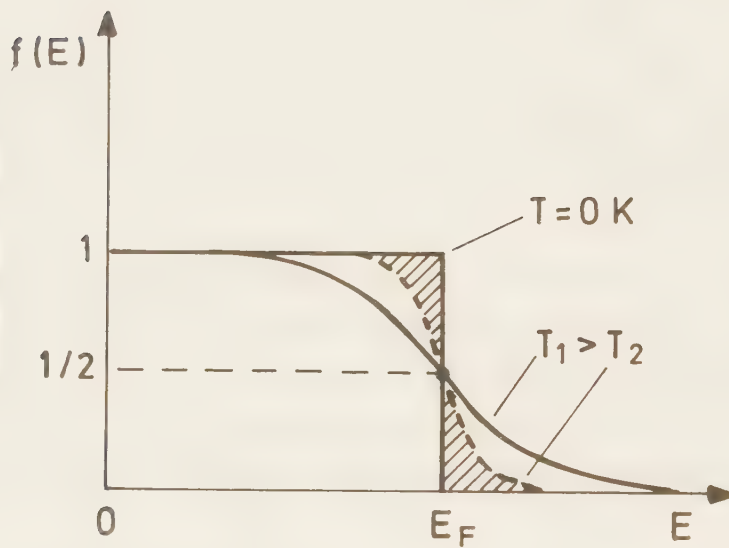


Abb. II.2: Fermiverteilung für verschiedene Temperaturen

sich

$$n = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{2m}{h^2} E_F \right)^{3/2} \quad (II.2)$$

Differenziert man nach der Energie, so ergibt sich

$$\frac{dn}{dE} = 4\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (II.3)$$

d.h. die Zustandsdichte steigt als Funktion der Energie der Elektronen proportional zur Wurzel aus dieser Energie. Die Besetzung dieser Zustände wird durch die Fermi-Verteilung geregelt:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (II.4)$$

Geht die Temperatur  $T$  gegen Null ( $T \rightarrow 0$ ), so ist  $|(E - E_F)| \gg kT$  d.h.

$$e^{(E-E_F)/kT} = \begin{cases} \infty & \text{für } E > E_F \\ 0 & \text{für } E < E_F \end{cases} \quad (II.5)$$

Daraus folgt

$$f(E) = \begin{cases} 0 & \text{für } E > E_F \\ 1 & \text{für } E < E_F \end{cases} \quad (II.6)$$

Für höhere Temperaturen verschmiert die Verteilung (siehe Abb. II.2). Man erhält jedoch stets für  $E = E_F$ :  $f(E) = \frac{1}{2}$ . Die Breite dieser Verschmierung ist ungefähr  $kT$ , d.h. bei Raumtemperatur  $\frac{1}{40} eV$ . Aus Gründen der Teilchenzahlerhaltung folgt

$$\int_{E=0}^{E=E_F} 1 - f(E) dE = \int_{E_F}^{\infty} f(E) dE. \quad (II.7)$$

Der über  $E_F$  hinausreichende Teil von  $f(E)$  wird oft auch als "Boltzmann-Schwanz" bezeichnet. An der Oberfläche treten aufgrund der geänderten Symmetrie zusätzliche Oberflächenzustände auf, die es im massiven, unendlich ausgedehnten Festkörper nicht gibt, z.B. gebundene Oberflächenzustände aufgrund der Coulombwechselwirkung mit der Spiegelladung [19]. In Abb. II.1a ist das Produkt aus Zustandsdichte und Fermi-Verteilung ( $T > 0$ ) dargestellt und man erkennt, daß nur bei  $T = 0$  in jedem Fall die Austrittsarbeit  $\Phi$  aufzubringen ist, um ein Elektron aus dem Festkörper auszulösen. Bei  $T > 0$  gibt es immer einige Elektronen bei Energien oberhalb  $E_F$ , so daß schon die Energie  $\Phi - kT$  ausreicht, um die energiereichen Elektronen aus dem Festkörper zu entfernen. (Bei Raumtemperatur ist  $kT \approx \frac{1}{40} eV$  und die Austrittsarbeit  $\Phi$  bei Metallen typischerweise  $5 eV$ , so daß die Verschmierung im 1 %-Bereich liegt.)

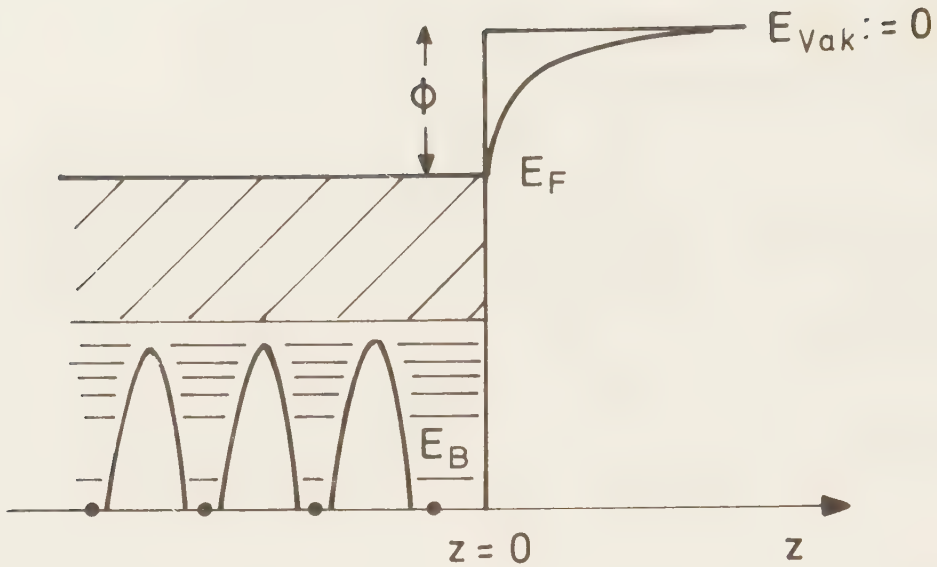


Abb. II.3: Potentialverlauf nahe der Oberfläche

## II.2. DIE VERSCHIEDENEN EMISSIONSPROZESSE

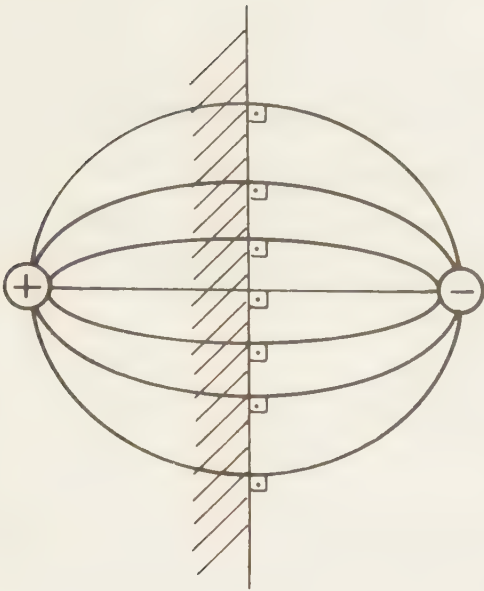
Modellartig kann man sich den Festkörper als Potentialtopf vorstellen.

In Abb. II.3 sind die Orte der Atomkerne angedeutet, deren Abstand gleich der Gitterkonstanten  $a$  ist. Man sieht das effektive Potential der Atomrümpfe und die zugehörigen gebundenen Zustände ( $E_B$ ) und darüber das Kontinuum der Leitungselektronenzustände bis zur Fermigrenze. Ein Elektron vor der Oberfläche bewegt sich nicht nur im Rechteck-Potential des angenommenen Modells, sondern auch im Potential seiner eigenen Spiegelladung.

Die Annahme der Spiegelladung stellt sicher, daß sämtliche von der negativen Ladung ausgehenden Feldlinien die Oberfläche senkrecht durchdringen, was zeigt, daß diese Oberfläche Äquipotentialfläche ist. In Wirklichkeit ist natürlich keine Spiegelladung vorhanden, sondern die entsprechende Gegenladung breitet sich auf der Oberfläche aus (Influenz), wenn sich die Ladung von der Oberfläche entfernt. Das hieraus abgeleitete Potential (Bildpotential)

$$V_{Sp}(z) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0(2z)} \quad (II.8)$$

$$\Rightarrow E_z = -\frac{d}{dz}V_{Sp}(z) = \frac{e}{8\pi\epsilon_0 z^2} \quad (II.9)$$



*Abb. II.4: Feldlinienverlauf bei Annahme einer Spiegelladung*

muß dem Potentialsprung an der Oberfläche überlagert werden, so daß sich ein leicht abgeflachter Verlauf des Gesamtpotentials ergibt (siehe Abb. II.3). Das hat zur Folge, daß ein Elektron in geringer Entfernung von der Oberfläche ( $z > 0$ ) sich noch nicht völlig vom Festkörper gelöst hat, sondern dessen Einfluß noch über die Spiegelladung spürt. Ein aus dem Festkörper kommendes Elektron ist daher beim Passieren der Oberfläche noch nicht frei, sondern erst, wenn es einen Bereich erreicht hat, in dem sich das Bildpotential kaum noch ändert.

Sämtliche Elektronen-Emissionsprozesse müssen also so verlaufen, daß einem oberflächennahen Elektron genügend kinetische Energie übertragen wird, wobei die Emission nur möglich ist, falls der Anteil senkrecht zur Oberfläche genügend hoch ist, um im Potential der Spiegelladung die flachen Randbereiche zu erreichen.

Auf die verschiedenen Verfahren des primären Energieübertrags auf die Elektronen und die damit verbundenen Auswerteverfahren soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

### II.2.1. THERMISCHE EMISSION

Das Prinzip der thermischen Emission wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt angedeutet: Durch Erhöhen der Temperatur werden immer mehr Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus besetzt. Die Anzahl der emittierten Elektronen ist proportional zum hochenergetischen Teil des "Boltzmann-Schwanzes", der über  $E_{vak}$  hinausreicht.

$$n_{e-} \sim \int_{E_{vak}}^{\infty} f(E) dE \quad (II.10)$$

Aus diesem Ansatz ergibt sich die Richardson-Dushman-Gleichung, die die emittierte Stromdichte  $j$ , bei einer bestimmten Kathodentemperatur  $T$  beschreibt:

$$j = A(1 - r)T^2 \exp\left\{\frac{-e\Phi}{kT}\right\} \quad (II.11)$$

Die Größe  $A$  ergibt sich aus elementaren physikalischen Konstanten und hat den Wert von  $120 \frac{A}{cm^2 K^2}$ .  $r$  ist der Reflektionskoeffizient für Elektronen beim Durchgang durch die Oberfläche. Er kann bis zu 0,05 betragen, sollte aber bei sauberen d.h. nahezu idealen Oberflächen klein sein. ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$  ist die Boltzmann-Konstante.) Man erkennt auf den ersten Blick die extrem nichtlineare Abhängigkeit des Emissionsstroms von der Temperatur, die zum einen quadratisch und zusätzlich noch im Nenner der Exponentialfunktion eingeht. (Eine detailliertere Analyse dieser Abhängigkeit wird im 3. Kapitel gegeben.)

Aus der Messung des Emissionsstroms für verschiedene Temperaturen läßt sich im sog. "Richardson-Plot" die Austrittsarbeit  $\Phi$  gewinnen. Und zwar trägt man  $\log(j/T^2)$  als Funktion von  $1/T$  auf und erhält aus der Steigung die Austrittsarbeit  $\Phi$ . Voraussetzung hierfür ist, daß  $A, r$  bekannt sind und  $A, r, \Phi \neq f(T)$ .

### II.2.2. PHOTOEMISSION

Bei der Beschreibung der Photoelektronenemission [20] hat sich das sog. "Drei-Stufen-Modell" durchgesetzt. Man unterscheidet

- Energieübertrag auf ein Elektron
- Diffusion dieses Elektrons zur Oberfläche
- Transmission durch die Oberfläche

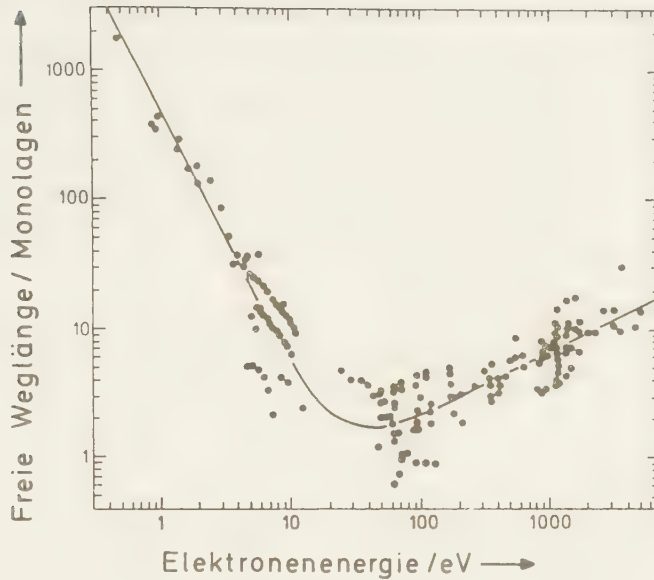


Abb. II.5: Freie Weglänge der Elektronen für inelastische Streuung in verschiedenen Metallen [23]

(siehe z.B. [21, 22])

Der Energieübertrag geschieht durch Absorption eines Photons durch ein Elektron. Dieses energiereiche Elektron muß nun zur Oberfläche diffundieren, wobei die freie Weglänge ganz entscheidend von der Energie des Elektrons und weniger vom Material abhängt. Abb. II.5 zeigt die universelle Abhängigkeit der freien Weglänge für inelastische Streuung von der Elektronenenergie, die nahezu materialunabhängig ist.

Entscheidend ist auch der Geschwindigkeitsvektor der Elektronen, da sich bei größeren Winkeln zwischen Geschwindigkeitsvektor und Oberflächennormale der Weg der Elektronen deutlich verlängert. Für die Transmission der Elektronen durch die Oberfläche ist deren Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche entscheidend.

Betrachtet man die Abb. II.1a für den Fall  $T = 0$ , so sind alle Zustände unterhalb  $E_F$  besetzt und oberhalb  $E_F$  unbesetzt. Man würde daher zunächst erwarten, daß die Photoelektronenemission schlagartig einsetzt, sobald  $h\nu \geq \Phi$ . Das ist aber nicht der Fall, da für  $h\nu = \Phi$  nur diejenigen Elektronen die Ober-

fläche passieren können, deren Geschwindigkeitsvektor exakt parallel zur Oberflächennormale ist. Je größer der Überschuß der Photonenenergie über die Austrittsarbeit wird, desto größer wird auch der mögliche Winkelbereich, in dem Elektronen den Festkörper verlassen können. Das sich daraus ergebende Verwischen der "Photoschwelle" wird bei Temperaturen  $T > 0\text{ K}$  natürlich noch durch die Elektronen oberhalb von  $E_F$  verstärkt, da dann auch noch für  $h\nu < \Phi$  geringe Emission beobachtet werden kann.

In diesem Sinne ist die von Einstein gegebene Formel für die Photoemission,

$$\frac{m}{2}v^2 = h\nu - \Phi, \quad (II.12)$$

wonach der Überschuß der Photonenenergie über die Austrittsarbeit gleich der kinetischen Energie des Elektrons ist, nur bei  $T = 0$  exakt. Dies gilt auch nur, wenn man die absolute kinetische Energie mißt und nicht nur deren Komponente senkrecht zur Oberfläche. (Daher haben viele Gegenfeldanalysatoren Kugelsymmetrie, da dann die Winkelabhängigkeit entfällt.)

Fowler hat die Temperaturabhängigkeit der Photoelektronenemission in Form der Fermi-Verteilung berücksichtigt und kommt auf folgende Gleichung:

$$\log\left(\frac{j}{T^2}\right) = B + \log f_F\left(\frac{h\nu - \Phi}{kT}\right), \quad (II.13)$$

wobei  $f_F(x)$  die sogenannte Fowler-Funktion ist.

$$f_F(x) = \left\{ \begin{array}{ll} e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots + \dots & \text{für } x \leq 0 \\ \frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2} - \left(e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^2} + \frac{e^{-3x}}{3^2} - \dots + \dots\right) & \text{für } x \geq 0 \end{array} \right\} \quad (II.14)$$

Trägt man nun bei einer Meßreihe  $\log(j/T^2)$  gegen  $h\nu/kT$  auf (sog. "Fowler-Plot"), so kann diese Kurve an den Logarithmus der Fowler-Funktion angefügt werden, wobei sich aus der horizontalen Verschiebung die Austrittsarbeit  $\Phi$  und aus der vertikalen Verschiebung die Konstante  $B$  gewinnen läßt. Weiterhin besteht natürlich die Möglichkeit, daß die Energie nicht durch ein Photon auf das Elektron übertragen wird, sondern durch **gleichzeitige Absorption von  $n$  Photonen**, wobei dann die Bedingung

$$nh\nu \geq \Phi \quad (II.15)$$

erfüllt sein muß. Anders als beim 1-Photonen-Prozeß, wo man lineare Abhängigkeit von der Photonendichte erwartet, wird beim  $n$ -Photonen-Prozeß eine Änderung der Photonendichte in  $n$ -ter Potenz eingehen. (siehe auch 3. Kapitel)

### II.2.3. FELDEMISSION

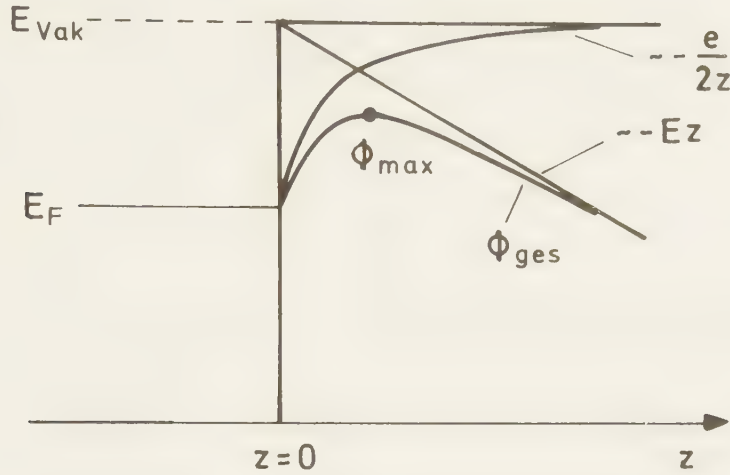


Abb. II.6: Potential vor der Oberfläche unter Berücksichtigung von Bildpotential und äußerem Feld

Legt man an die Oberfläche eine Spannung an, so ergibt sich das Gesamtpotential als Überlagerung von Kasten- und Bildpotential sowie dem linearen Potential aufgrund der externen Spannung.

$$\Phi_{ges}(z > 0) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 2z} - \frac{U}{d}z \quad (II.16)$$

$U$  ist die externe Spannung,  $d$  der Abstand zwischen Kathode und Anode und die resultierende Feldstärke ist  $E = U/d$ . Das Gesamtpotential zeigt ein Maximum  $\Phi_{max}$  in einem charakteristischen Abstand  $z_{max}$  vor der Oberfläche. Das Maximum ergibt sich aus der 1. Ableitung:

$$\frac{d\Phi}{dz} = 0 = +\frac{e}{4\pi\epsilon_0 2z_{max}^2} - \frac{U}{d} \quad (II.17)$$

$$\Leftrightarrow \frac{U}{d} = \frac{e}{8\pi\epsilon_0 z_{max}^2} \quad (II.18)$$

$$\Rightarrow z_{max} = \sqrt{\frac{ed}{8\pi\epsilon_0 U}} \quad (II.19)$$

Die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi = E_{vak} - \Phi_{max} = -\Phi_{ges}(z_{max})$  berechnet sich wie folgt:

$$\Delta\Phi = -\frac{e}{8\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{8\pi\epsilon_0 U}{ed}} - \frac{U}{d} \sqrt{\frac{ed}{8\pi\epsilon_0 U}} = -\sqrt{\frac{e}{2\pi\epsilon_0}} E \quad (II.20)$$

D.h. um die effektive Austrittsarbeit um  $1eV$  zu erniedrigen, benötigt man eine Feldstärke von

$$E = \frac{2\pi\epsilon_0}{e} (\Delta\Phi)^2 \quad (II.21)$$

$$= \frac{2\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} As/Vm}{1,6 \cdot 10^{-19} As} (1V)^2 = 3,48 \cdot 10^8 \frac{V}{m} \approx 3,5 \cdot 10^6 \frac{V}{cm} \quad (II.22)$$

Daher setzt eine merklich von Null verschiedene Feldemission auch erst bei  $10^7 \dots 10^8 V/cm$  ein [24].

Die Feldemission bzw. die dabei erreichte Stromdichte  $j$  wird durch die Fowler-Nordheim-Gleichung (siehe z.B. [25]) beschrieben:

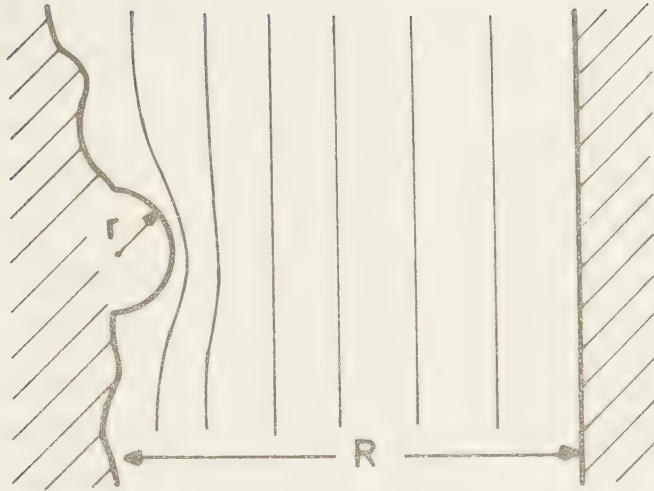
$$j = \frac{k_1 |E|^2}{\Phi} \exp\left\{-\frac{k_2 \Phi^{3/2}}{|E|}\right\} \quad (II.23)$$

Die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind noch in sehr geringem Maße von der Feldstärke  $E$  abhängig.

Mit Hilfe der Feldemission lassen sich lokal sehr hohe Stromdichten ( $10^4 \dots 10^6 A/cm^2$ ) erreichen. Die Ladungsträger entstammen aber nur sehr kleinen Bereichen der Oberfläche, die sich durch ihre Form auszeichnen, so daß insgesamt keine hohen Ströme erreicht werden (z.B. bei Feldemissionskathoden  $\approx 5 \dots 50 \mu A$  [26]).

Die lokale Struktur der Oberfläche ist für die Feldemission entscheidend, da sich an Spitzen etc. die Feldstärke erhöht. Cardona und Ley geben für die effektive Feldstärke in einem Bereich der Oberfläche mit Krümmungsradius  $r$  folgenden Ausdruck an [25]:

$$E = \frac{2U}{r \ln(R/r)} \quad (II.24)$$



*Abb. II.7: Der Effekt von Oberflächen-Rauhigkeiten für die Feldemission*

Dabei ist  $R$  der makroskopische Abstand zwischen den Elektroden. Anschaulich ist klar, daß sich an Spitzen die Äquipotentialflächen drängen (siehe Abb. II.7) und daher ein hoher Potentialgradient entsteht, was einer hohen Feldstärke entspricht. Mit Feldemissionsmikroskopen läßt sich die Anordnung der Atome auf einer metallischen Spitze direkt darstellen [27]. In einem solchen Mikroskop kann dann über die Änderung des Emissionsstroms die Änderung der Austrittsarbeit gemessen werden [28].

Ersetzt man das Vakuum des obigen Beispiels durch eine Metallelektrode in geringem Abstand zur Oberfläche, so können die Elektronen mit einer geringen Wahrscheinlichkeit die Potentialbarriere durchtunneln, so daß man auch Elektronen mit Energien  $< \Phi_{max}$  aus dem Festkörper entfernen kann. Auf diesem Mechanismus beruht das Raster-Tunnelmikroskop [29].

#### II.2.4. KOMBINATION VERSCHIEDENER EMISSIONSMECHANISMEN

In der experimentellen Realität ist es nicht nur möglich, sondern nahezu unvermeidbar, daß der Emissionsvorgang nicht nur durch einen, sondern durch mehrere der oben angegebenen Mechanismen bestimmt wird. Z.B. läßt sich nur am absoluten Nullpunkt sicherstellen, daß es keine Photoemission für  $h\nu < \Phi$  gibt. Im Normalfall ( $T > 0\text{ K}$ ) hat man auch Elektronen oberhalb der Fermienergie im Festkörper, die ein Verschmieren der Photoschwelle bewirken.

Bei der thermischen Emission aus einer Glühkathode muß eine Spannung angelegt werden, die die emittierten Elektronen von der Kathode wegbeschleunigt und so die Bildung einer Raumladung verhindert. Diese Spannung hat aber gleichzeitig den Effekt, daß die effektive Austrittsarbeit reduziert wird.

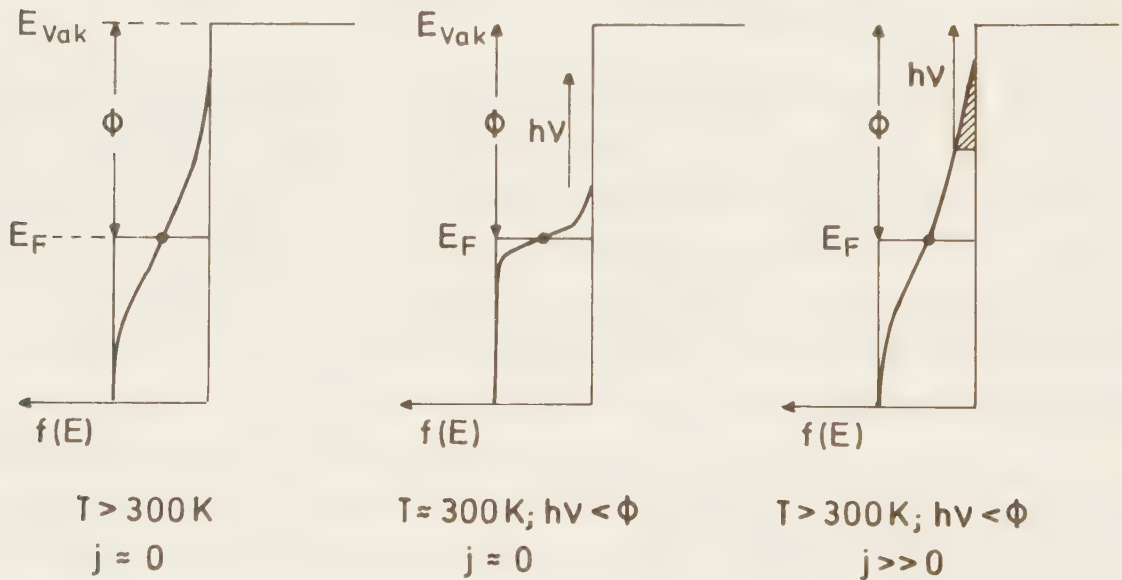


Abb. II.8: Möglichkeiten einer kombinierten Emission

In manchen Situationen ist eine merkliche Emission auch erst durch die Kombination zweier Effekte zu erreichen, wenn z.B. ein Festkörper auf einer Temperatur gehalten wird, bei der noch keine Glühemission stattfindet und mit einer Lichtquelle beleuchtet wird, deren Quantenenergie nicht ausreicht, um die Austrittsarbeit aufzubringen. Die Kombination beider Effekte macht, wie in Abb. II.8 dargestellt, eine Emission möglich (siehe z.B. [30, 31, 32]). Verschiedene andere Kom-

binationenmöglichkeiten sind in der Literatur beschrieben, z.B. photounterstützte [33] oder feldunterstützte [34, 35] Exoelektronenemission, feldunterstützte Thermoemission [36] etc.

### II.3. AUFHEIZUNG EINER METALLOBERFLÄCHE DURCH LASERBESTRAHLUNG

Im Hinblick auf die geplanten Photoemissions-Messungen war es wichtig, Hilfsmittel zur Verfügung zu haben, welche die Bestimmung der Oberflächentemperaturen und Temperaturverteilungen im metallischen Material bei Laserbeleuchtung ermöglichen. Wie oben angedeutet, ist die Kenntnis der Oberflächentemperatur wichtig, um die thermische Beeinflussung des Emissionsprozesses abschätzen zu können. Darüberhinaus ist die Kenntnis der Oberflächentemperatur für viele Anwendungen der **LCVD** von enormer Bedeutung, z.B. beim Aufschmelzen dünner Oberflächenschichten oder bei der Abschätzung des Energieübertrags von einer heißen Oberfläche auf ein davor befindliches Gas. Eine weitere wichtige Größe ist neben der maximalen Temperatur auch die Abkühlrate, mit deren Hilfe man z.B. abschätzen kann, wie lange die Oberflächentemperatur einen kritischen Wert überschreitet.

Im folgenden sollen kurz die elementaren Gleichungen der Wärmeleitung vorgestellt werden. Es wird klar, daß geschlossene, exakte Lösungen nur in Spezialfällen zu erwarten sind und für gepulste Vorgänge nie erreicht werden. Im Anschluß wird ein Computerprogramm vorgestellt, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und es gestattet, nach einem eindimensionalen Modell die Temperaturverteilung als Funktion des Abstands von der Oberfläche (Materialtiefe) für unterschiedliche, auch geschichtete Proben zu berechnen. Experimentelle Möglichkeiten einer schnellen Messung der Oberflächentemperatur sind die Analyse der thermischen Strahlung [37], photothermische Verschiebung [38] sowie Benutzung von dünnen, in die Oberfläche integrierten, Thermoelementen [39].

#### II.3.1. DIE GRUNDGLEICHUNGEN DER WÄRMELEITUNG

Die Fourier'sche Wärmeleitungsgleichung

$$\dot{Q} = -\lambda A \frac{dT}{dn} \quad (II.25)$$

bzw.

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = -\lambda \text{ grad } T \quad (II.26)$$

bestimmt die Wärmemenge, die pro Zeiteinheit und gegebenem Temperaturgradienten durch das Flächenelement  $A$  fließt. Die Proportionalitätskonstante  $\lambda$  (z.B. in  $J/(cm\ s\ K)$ ) ist die Wärmeleitfähigkeit des Materials. Das negative Vorzeichen deutet an, daß Energie in Richtung des stärksten negativen Temperaturgradienten transportiert wird.

Betrachtet man ein kleines Volumenelement  $dV$ , so ändert sich dessen Energieinhalt  $E$  pro Zeiteinheit gemäß:

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \dot{E} = - \operatorname{div} \dot{q} dV \quad (II.27)$$

Dabei ist  $\dot{q}$  die Wärmestromdichte aus (II.26). Das führt zu einer Temperaturänderung pro Zeiteinheit

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \dot{T} = \frac{\dot{E}}{\rho c_p dV} = - \frac{1}{\rho c_p} \operatorname{div} \dot{q} \quad , \quad (II.28)$$

wobei  $\rho$  die Dichte und  $c_p$  die spezifische Wärme des Materials sind. Setzt man nun in (II.28) den Ausdruck für  $\dot{q}$  aus (II.26) ein, so erhält man die spezielle Wärmeleitungsgleichung

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \operatorname{div} \operatorname{grad} T = \frac{\lambda}{\rho c_p} \Delta T \quad . \quad (II.29)$$

$\Delta = \nabla^2$  ist der Laplace-Operator und die Größe  $D = \lambda/\rho c_p$  heißt Temperaturleitwert (in  $cm^2/s$ ; in der angelsächsischen Literatur "Thermal Diffusivity"). Fügt man noch einen Quellterm hinzu, so können auch Aufheizvorgänge während der Wärmediffusion berücksichtigt werden und man erhält:

$$\dot{T} = D \Delta T + \frac{L}{c_p} \quad (II.30)$$

$L$  ist die spezifische Wärmeleistung (in  $W/kg$ ) der Wärmequellen. Diese spezielle Wärmeleitungsgleichung unterscheidet sich von der allgemeinen Differentialgleichung der Wärmeausbreitung ("Diffusionsgleichung") dadurch, daß die Materialkonstanten  $\lambda, \rho, c_p$ , welche eigentlich eine gewisse Temperaturabhängigkeit zeigen, als Konstanten eingehen.

Diese parabolische Differentialgleichung hat nur für Spezialfälle geschlossene Lösungen. Einige dieser Spezialfälle sind:

1. Feld quelfrei ( $L \equiv 0$ )
2. Feld stationär ( $\dot{T} \equiv 0$ )
3. Feld eindimensional

Mit 1. und 2. erhält man die Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 T = 0 \quad . \quad (II.31)$$

Ist zusätzlich Bedingung 3. erfüllt, so ergibt sich

$$\frac{d^2}{dx^2} T = 0 \quad (II.32)$$

Im eindimensionalen, quelfreien Fall ist eine allgemeine Lösung von (II.31) gegeben durch [40]

$$\Delta T(z, t) = \frac{A \exp(-z^2/4Dt)}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad . \quad (II.33)$$

Hierbei geht man davon aus, daß ein stark absorbierendes Medium (Absorption bereits bei  $z = 0$ ) von einem Laserimpuls sehr geringer Zeitdauer ("Impulsantwort") auf einem großen Oberflächenbereich ausgeleuchtet wird. Dann diffundiert die zur Zeit  $t = 0$  bei  $z = 0$  deponierte Energie nur in die Tiefe des Materials und Querdiffusion ist ausgeschlossen. Die Konstante  $A$  enthält die Energiedichte  $J$  der Laserstrahlung sowie Materialkonstanten

$$A = \frac{2 J (1 - R)}{\rho c_p} \quad . \quad (II.34)$$

$R$  ist der Reflexionskoeffizient der Oberfläche. Mit dieser einfachen Lösung läßt sich das Temperaturprofil jedoch nur nach Abklingen des Laserimpulses (Dauer  $t_p$ ) berechnen. Eine Erweiterung von (II.33) gestattet es, die Oberflächentemperatur am Ende des Laserimpulses zu berechnen, und es ergibt sich

$$\Delta T_{Ob} = \frac{2 \Delta E}{\rho c_p \sqrt{\pi D t_p}} = \frac{2 P \sqrt{t_p}}{\rho c_p \sqrt{\pi D}} \quad . \quad (II.35)$$

Man erkennt, daß bei vorgegebener Energiedichte  $\Delta E$  der Temperaturanstieg  $\sim 1/\sqrt{t_p}$  verläuft, da die zu deponierende Energie über einen längeren Zeitraum verteilt wird und so bereits Diffusionsverluste auftreten, die die Oberflächentemperatur reduzieren. Gibt man die Leistungsdichte  $P$  vor, so verhält sich  $\Delta T_{Ob} \sim \sqrt{t_p}$ .

Es ist unschwer zu erkennen, daß jede weitere Forderung, z.B. temperaturabhängige Materialkonstanten, unregelmäßiges Zeitverhalten des Laserimpulses, geänderte Geometrie etc., eine geschlossene Berechnung sehr erschwert oder sogar unmöglich macht. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Computermodell entwickelt, das die eindimensionale Berechnung von Temperaturprofilen gestattet, wobei bei Bedarf auch temperaturabhängige Materialkonstanten, unregelmäßige Laserimpulse, Schichtstruktur des Substrats ("Sandwich-Struktur") etc. berücksichtigt werden können. Phasenübergänge wurden nicht berücksichtigt.

### II.3.2. PROGRAMM ZUR BERECHNUNG VON TEMPERATURPROFILIEN

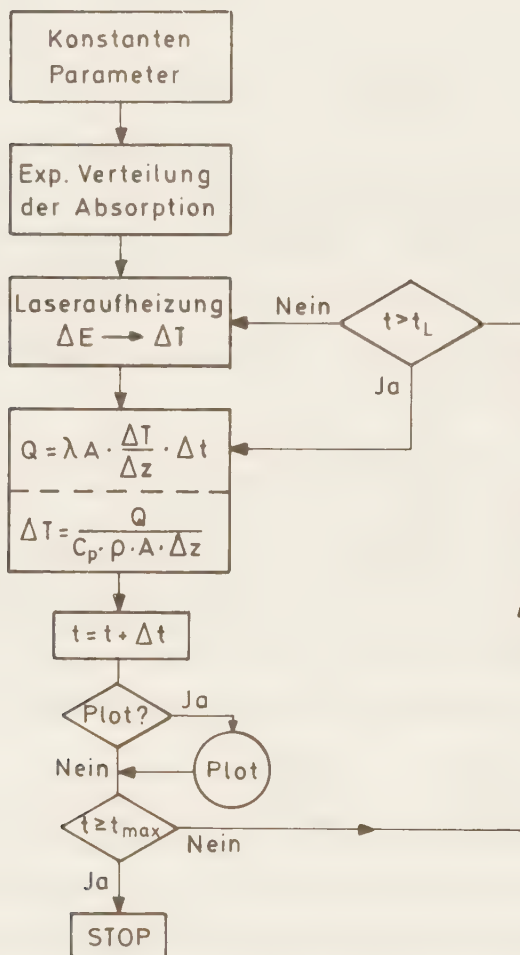


Abb. II.9: Ablauf des Programms zur Berechnung von Temperaturprofilen

Eine Wärmefront bewegt sich durch Diffusion in Richtung des Temperaturgradienten (s.o.), wobei der  $1/e$ -Punkt des Temperaturprofils in der Zeit  $t$  den Weg

$\sqrt{2Dt}$  zurücklegt. Man kann daher leicht abschätzen, wann ein eindimensionales Modell anwendbar ist, und zwar falls der Radius  $r_L$  des ausgeleuchteten Bereichs (hier: Laserspot) wesentlich größer ist als die Diffusionslänge:

$$r_l \gg \sqrt{2Dt_p} \quad (II.36)$$

Die Diffusionskonstante ist bei vielen Metallen von der Größenordnung  $1 \text{ cm}^2/\text{s}$  (z.B. Aluminium  $0,91 \text{ cm}^2/\text{s}$ ; Kupfer  $1,15 \text{ cm}^2/\text{s}$ ), die Dauer eines Excimer-Laserpulses ca.  $2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ . Damit ergibt sich die Diffusionslänge zu

$$\sqrt{2 \cdot 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 2 \mu\text{m} . \quad (II.37)$$

Ist also  $r_L \gg 2 \mu\text{m}$ , so ist die Anwendung des eindimensionalen Modells gerechtfertigt. Geht man von der Größe des Laserfeldes aus (bei unseren Anwendungen war unfokussiert  $r_L \approx 1 \text{ cm}$ ), so ist

$$t_{\max} \ll \frac{r_L^2}{2D} = \frac{1 \text{ cm}^2}{2 \text{ cm}^2/\text{s}} = 0,5 \text{ s} \quad (II.38)$$

die Zeit, bis zu der man noch das eindimensionale Modell benutzen darf, ohne Querdiffusion berücksichtigen zu müssen. Da in unserem Fall nur bis zu Zeiten kleiner als  $1 \mu\text{s}$  gerechnet wurde, ist die Benutzung des eindimensionalen Modells in jedem Fall gerechtfertigt. Abb. II.9 zeigt den Programmablaufplan: Im ersten Block werden Materialkonstanten, Schichtdicke  $d$ , Laserenergiedichte etc. festgelegt, außerdem die Anzahl  $N$  der Lamellen, in die das Material in  $z$ -Richtung unterteilt wird. Damit ergibt sich die Streckeneinheit  $\Delta z = d/N$  als Dicke der einzelnen Lamellen bzw. Abstand zwischen zwei Berechnungspunkten. Zu  $\Delta z$  muß eine passende Zeiteinheit  $\Delta t$  gewählt werden, um die Konvergenz zu gewährleisten (s.u.).

Im zweiten Block wird aufgrund der Eindringtiefe des Laserlichts ins Material die Verteilung der vom Laser deponierten Energie auf unterschiedliche Tiefen berechnet, d.h. direkte Erwärmung des Materials durch die Laserstrahlung wird nicht nur für die obere Lamelle berücksichtigt, sondern auch für tiefer liegende gemäß der Eindringtiefe.

Mit dem dritten Block beginnt die eigentliche Programmschleife. Hier wird zunächst die direkte Erwärmung durch die Bestrahlung berücksichtigt (falls  $t \leq$

$t_L$ ), danach der Wärmestrom zwischen benachbarten Lamellen aufgrund der Temperaturdifferenz sowie die daraus resultierende Temperaturänderung für jede Lamelle berechnet. Diese Schleife wird mehrfach durchlaufen, bis die vorgegebene Zeit  $t_{max}$  erreicht ist, wobei in bestimmten zeitlichen Abständen das Temperaturprofil ausgeplottet wird.

Die Zeiteinheit  $\Delta t$  muß passend zum Abstand  $\Delta z$  der Berechnungspunkte und entsprechend der Materialparameter so gewählt werden, daß

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z^2}{2D} \quad (II.39)$$

gilt. Anschaulich ist klar, daß die Zeiteinheit so kurz bemessen sein muß, daß eine Wärmefront in dieser Zeit höchstens von einer Lamelle in die nächste wandert. Ein zu groß gewähltes  $\Delta t$  führt zu Oszillationen der Temperaturverteilung.

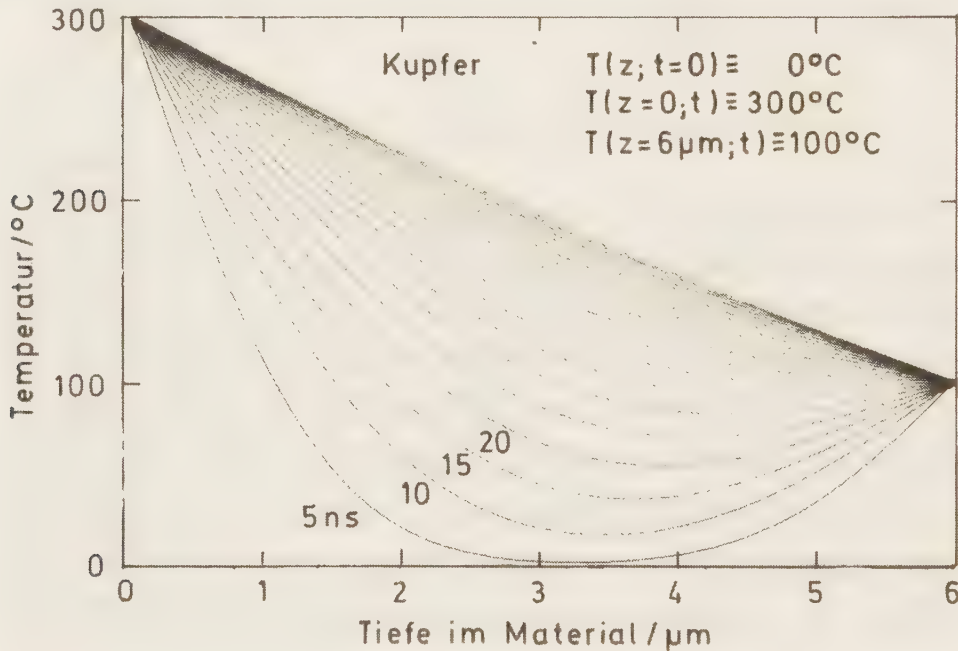


Abb. II.10: Temperaturprofile des Testlaufs

Als Test für das Programm wurde eine Temperaturverteilung berechnet, die auch analytisch gewonnen werden kann: Hierzu wurde die erste und die letzte Lamelle auf konstanter Temperatur gehalten (300 °C, 100 °C, Kupfer:  $d = 6 \mu m$ ) und die Entwicklung des Temperaturprofils in Abständen von 5 ns ausgeplottet (siehe Abb. II.10).

Man erkennt, daß die Einzelprofile gegen einen linearen Verlauf konvergieren und daß dieser nach 100 ns fast erreicht ist. Da dieser lineare Verlauf das Ergebnis der analytischen Lösung darstellt, ist die Brauchbarkeit des Programms für die geschilderten Probleme gezeigt. Im folgenden sollen kurz einige Beispiele dargestellt werden.

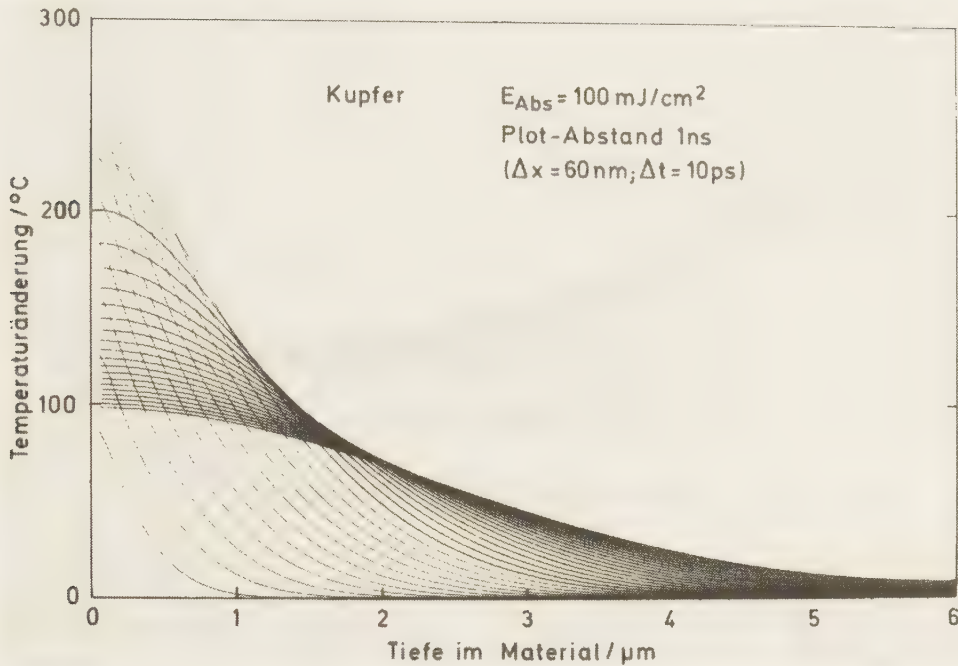


Abb. II.11: Temperaturprofil für Kupfer

Abb. II.11 und Abb. II.12 zeigen das Temperaturprofil für verschiedene Zeiten für Kupfer bzw. Aluminium. Diese Ergebnisse wurden berechnet mit  $\Delta z = 60 \text{ nm}$  und  $\Delta t = 10 \text{ ps}$ . Diese Kombination liegt in der Grenze für stabiles Verhalten (Konvergenz s.o.), wobei eine Änderung auf  $\Delta t = 1 \text{ ps}$  aber keine Änderung der Resultate bewirkt. Es wurde angenommen, daß aufgrund der Laserbeleuchtung innerhalb von 10 ns (Rechteck-Profil) jeweils  $100 \text{ mJ/cm}^2$  absorbiert wurden. Die zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Plots betragen 1 ns. Man erkennt, daß die Aluminium-Oberfläche trotz der höheren Wärmekapazität von  $0,896 \text{ J/gK}$  (Cu:  $0,38 \text{ J/gK}$ ) wesentlich stärker erwärmt wird als die Kupfer-Oberfläche und zwar, weil aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Aluminium  $\lambda = 2,2 \text{ W/cm K}$  (Cu:  $\lambda = 3,9 \text{ W/cm K}$ ) die Energie in oberflächennahen Schichten konzentriert bleibt. Beim Kupfer wird die deponierte Energie wesentlich

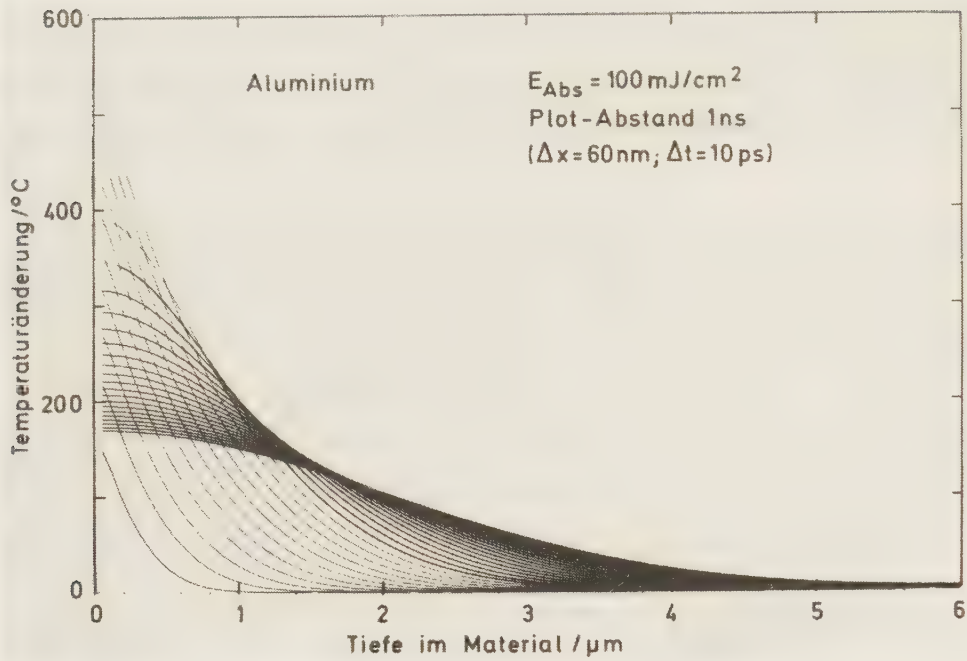


Abb. II.12: Temperaturprofil für Aluminium

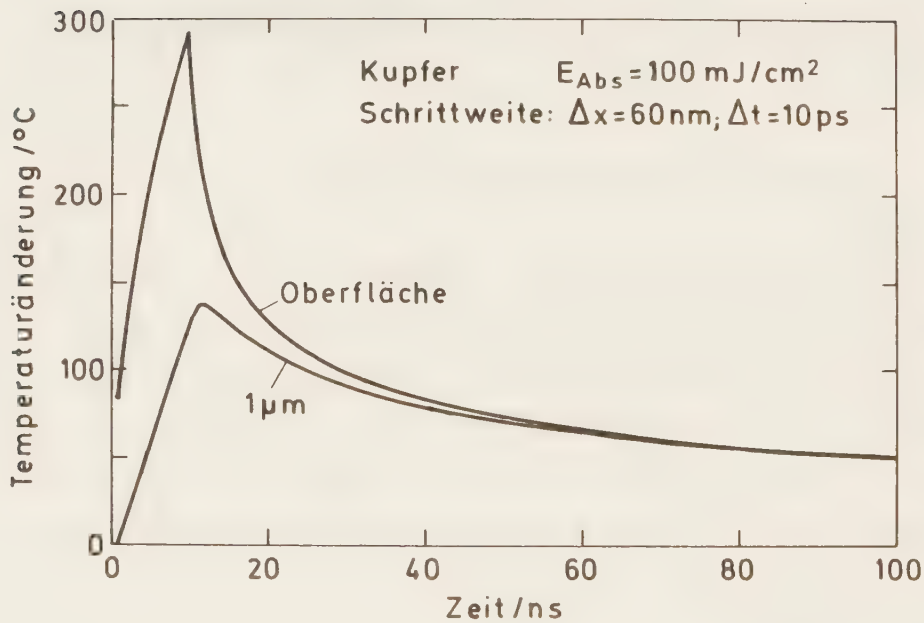


Abb. II.13: Zeitliche Entwicklung der Temperaturen an der Oberfläche und in 1  $\mu\text{m}$  Tiefe

effektiver ins Material transportiert, was auch durch den deutlichen Temperatur-

anstieg bei  $6\text{ }\mu\text{m}$  nach  $20\text{ ns}$  sichtbar wird.

Abb. II.13 zeigt den Verlauf der Oberflächentemperatur sowie den Temperaturverlauf in  $1\text{ }\mu\text{m}$  Tiefe als Funktion der Zeit für das Material Kupfer. Der Unterschied in der maximal erreichten Temperaturänderung entspricht ca. Faktor 2. Die Oberflächentemperatur geht aber nach dem Abklingen des Laserimpulses wegen des hohen Temperaturgradienten in der Nähe der Oberfläche sehr schnell zurück, so daß nach  $30\ldots 40\text{ ns}$  kaum noch ein Unterschied zwischen der Oberflächentemperatur und der Temperatur in  $1\text{ }\mu\text{m}$  Tiefe besteht. Die charakteristische Spitze ist eine Folge der zeitlichen Rechteckform des Laserimpulses. Geht man zu einem Gauß-Impuls über, so beobachtet man eine Abrundung des Temperaturprofils im Bereich der Spitzentemperatur [41].

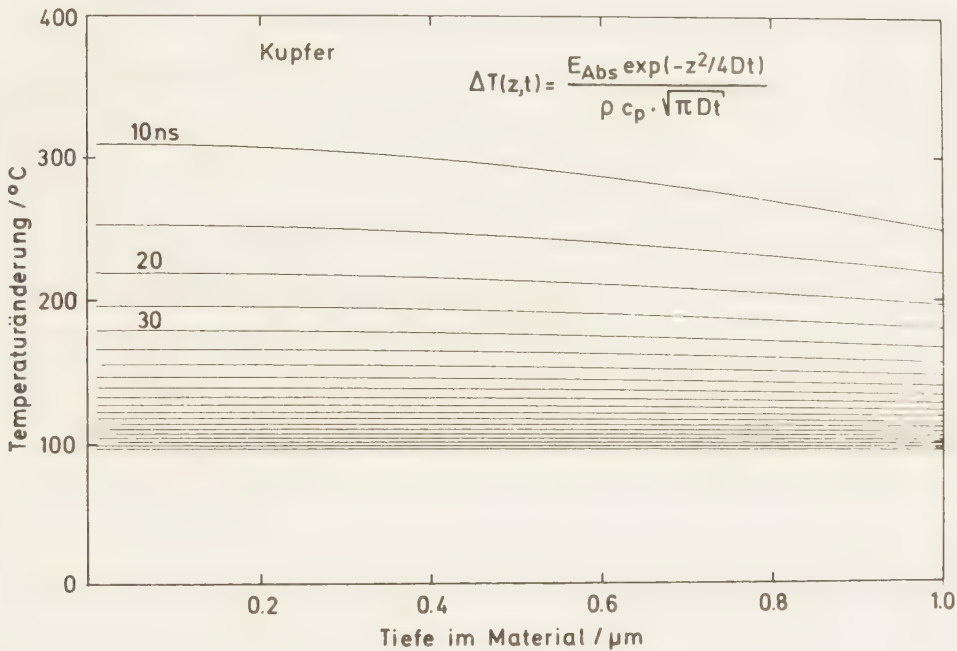


Abb. II.14: Temperaturprofile, berechnet nach der von Gibbons angegebenen Gleichung (II.33)

In Abb. II.14 wurden die Temperaturverteilungen aufgezeigt, wie sie sich bei sonst identischen Parametern (Kupfer) nach (II.33) ergeben. Man erkennt, daß die Oberflächentemperatur nach  $10\text{ ns}$  sehr gut mit den Ergebnissen des Modells übereinstimmt. Da aber in (II.33) angenommen wird, daß die gesamte Energie zur Zeit  $t = 0$  absorbiert wird, liegt nach  $10\text{ ns}$  natürlich schon eine wesentlich

breitere bzw. tiefer ins Material hineinreichende Temperaturverteilung vor. Das hat zur Folge, daß im Oberflächenbereich kein ausgeprägter Temperaturgradient mehr vorliegt, wodurch die weitere Abkühlung der Oberfläche stark verzögert wird. Nach 20 ns zeigt die Abb. II.14 noch 220 °C Oberflächentemperatur, während im vollständigen Simulationsmodell die Oberflächentemperatur bereits auf 130 °C gefallen ist.

Man erkennt, daß gerade während des Laserpulses bzw. bei Zeiten kurz danach das hier beschriebene Modell wesentliche Vorteile gegenüber der Näherung in Form von (II.33) hat. Außerdem können, wie bereits erwähnt, temperaturabhängige Parameter, Schicht- bzw. Sandwich-Strukturen und auch zeitlich unregelmäßige Laserimpulse problemlos berücksichtigt werden.

## II.4. MESSUNG DER PHOTOELEKTRONENAUSBEUTE

Beim laserinduzierten Abscheideverfahren (LCVD) ist ein denkbarer Mechanismus der dissoziative Einfang von Photoelektronen durch die metallorganischen Komplexe. Dadurch wird der Zerfall eingeleitet, der dann auf der Oberfläche stattfindet. Möchte man nun die beobachteten Abscheideraten von typischerweise  $1 \cdot 10^{-3}$  Atome/Photon mit der angegebenen Modellvorstellung vergleichen, so benötigt man genaue Angaben über die Anzahl der Photoelektronen bei bestimmten Oberflächen- und Beleuchtungsbedingungen. Hierzu wurden verschiedene Experimente durchgeführt, die im folgenden beschrieben werden.

### II.4.1. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Die Anordnung des Experiments ist in Abb. II.15 dargestellt. Es werden zunächst die einzelnen Komponenten beschrieben.

Für erste Experimente wurden zwei Halterungen konstruiert, bei denen die jeweilige Oberfläche austauschbar ist und als Kathode geschaltet war. Diese konnte dann in einen Faraday-Becher eingebaut werden, wobei der Abstand von der Oberfläche zur Innenseite des Faraday-Bechers 12 mm betrug. Durch eine Bohrung von  $1 \text{ cm}^2$  im Faraday-Becher wurde die Laserstrahlung auf die Oberfläche gerichtet. Für kleinere Abstände wurde als Gegenelektrode ein sehr feinmaschiges Edelstahlnetz verwendet, welches in unterschiedlichen Abständen bis minimal 2 mm vor der Oberfläche fixiert werden konnte. Das Netz hat eine Transmission von 80 %. Bei

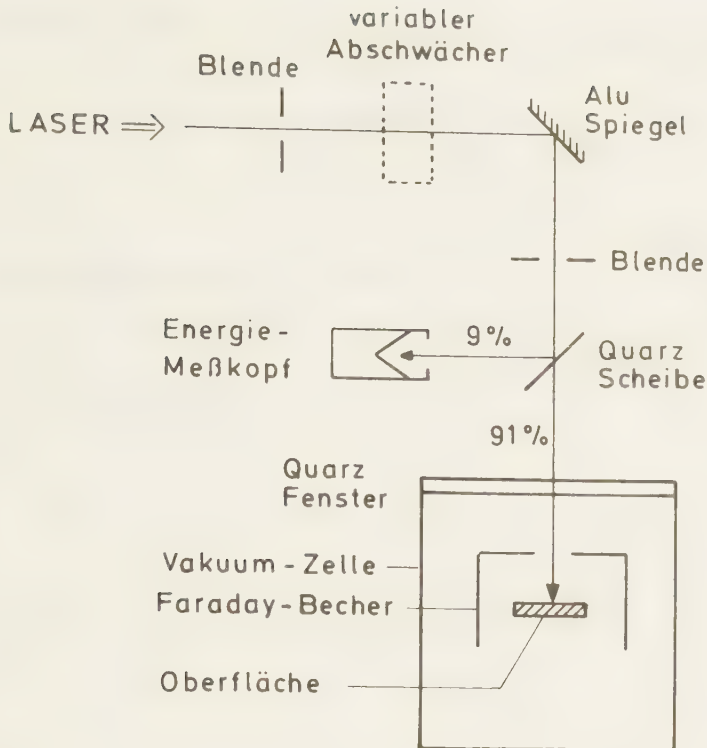


Abb. II.15: Prinzipielle Anordnung des Experiments; die Fokussierungslinse wurde bei Bedarf direkt vor dem Quarzfenster positioniert

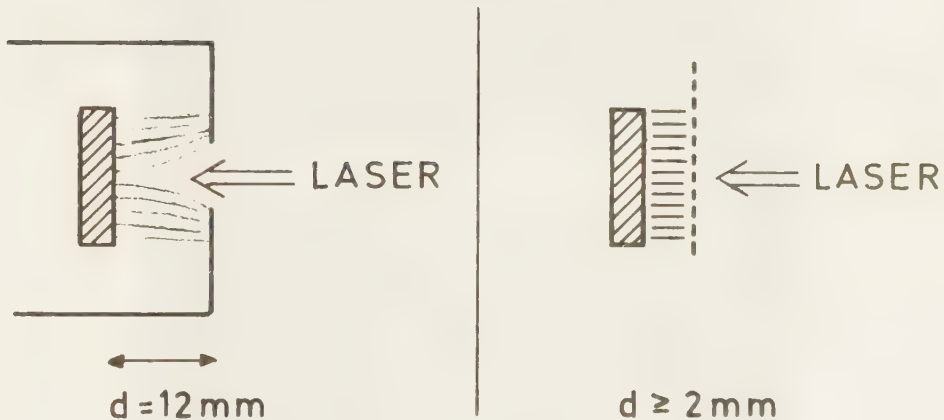


Abb. II.16: Verschiedene Photozellen-Konfigurationen

geringen Abständen muß diese Anordnung mit Netz gewählt werden, da sonst wegen der Bohrung im Faraday-Becher das E-Feld vor der Oberfläche zu stark inhomogen wird.

Die elektrische Beschaltung war in beiden Fällen gleich. Eine Hochspannung von bis zu  $-14\text{ kV}$  wurde, über einen  $212\text{ nF}$ -Hochspannungskondensator gepuffert, an die als Kathode geschaltete Oberfläche angelegt. Das entspricht bei einem

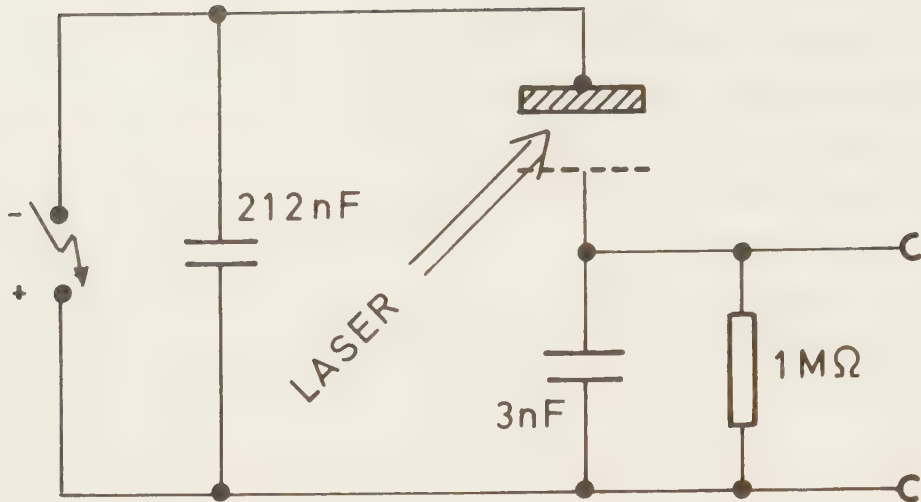


Abb. II.17: Elektrische Beschaltung der Photoemissions-Zellen

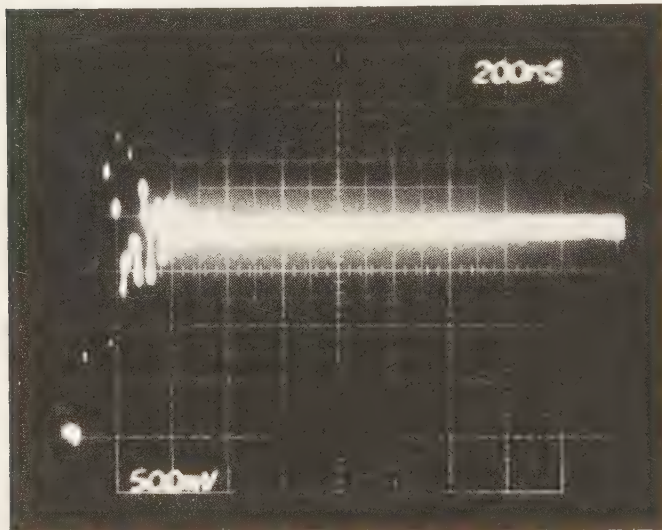


Abb. II.18: Beispiel für integriertes Elektronensignal

Abstand von 12 mm einer Feldstärke von  $11,7 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ . Durch dieses Feld werden die vom Laser ausgelösten Elektronen von der Oberfläche weg beschleunigt, was einem Strom in entgegengesetzter Richtung entspricht. Da der 3 nF-Meßkondensator (siehe Abb. II.17) im gleichen Stromkreis wie die Zelle steckt,

fließt auch über ihn der gleiche Strom und lädt die Meßkapazität auf.

$$U(t) = \frac{Q(t)}{C_M} = \frac{1}{C_M} \int_0^t I(t') dt' \quad (II.40)$$

Nachdem alle Ladungen aus dem Dioden-Gebiet entfernt sind, zeigt der Meßkondensator eine Spannung, die proportional zur Anzahl der Ladungen ist, die von der Kathode zur Anode (Netz bzw. Faraday-Becher) gewandert sind. Der Meßkondensator wird dann über den parallelen Widerstand  $R$  entladen. Dieser Vorgang spielt sich aber gemäß

$$\tau = R \cdot C = 1 \text{ M}\Omega \cdot 3 \text{ nF} = 10^6 \cdot 3 \cdot 10^{-9} \text{ s} = 3 \text{ ms} \quad (II.41)$$

auf einer wesentlich langsameren Zeitskala ab, so daß der Maximalwert von  $U(t)$ , der sich nach spätestens  $500 \text{ ns}$  einstellt, ganz exakt gemessen werden kann (siehe Abb. II.18).

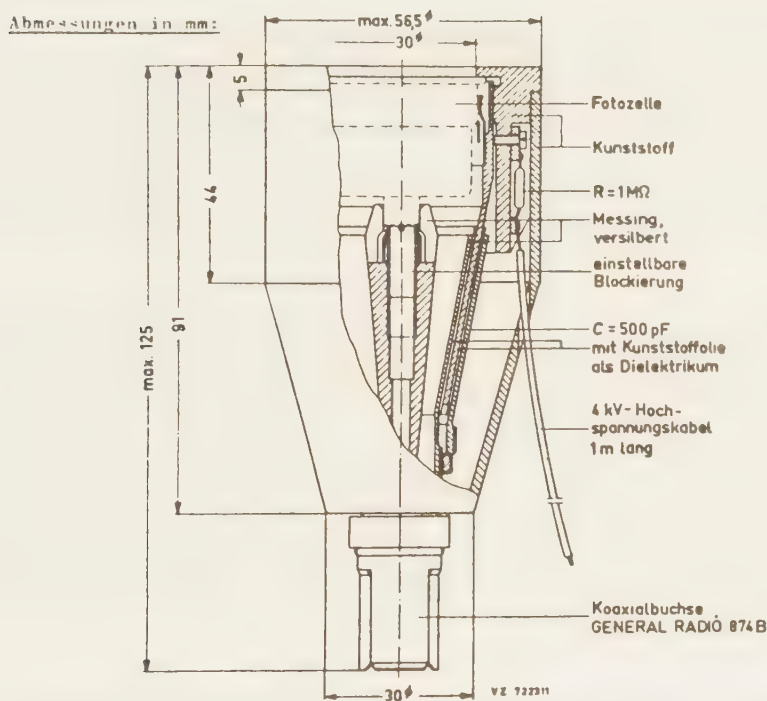


Abb. II.19: Zeichnung der kommerziellen Koax-Halterung (VALVO 56041); ein Stabilisierungskondensator sowie der Ladewiderstand sind integriert

Will man keine integrale Information über den Photoelektronenstrom, sondern zeitaufgelöste Signale gewinnen, so muß der Meßkondensator entfernt werden, der Strom direkt über einen Meßwiderstand (hier:  $50\Omega$ -Eingang eines Tektronix Oszilloskops) geführt und die zeitlich veränderliche Spannung registriert werden. Da bei

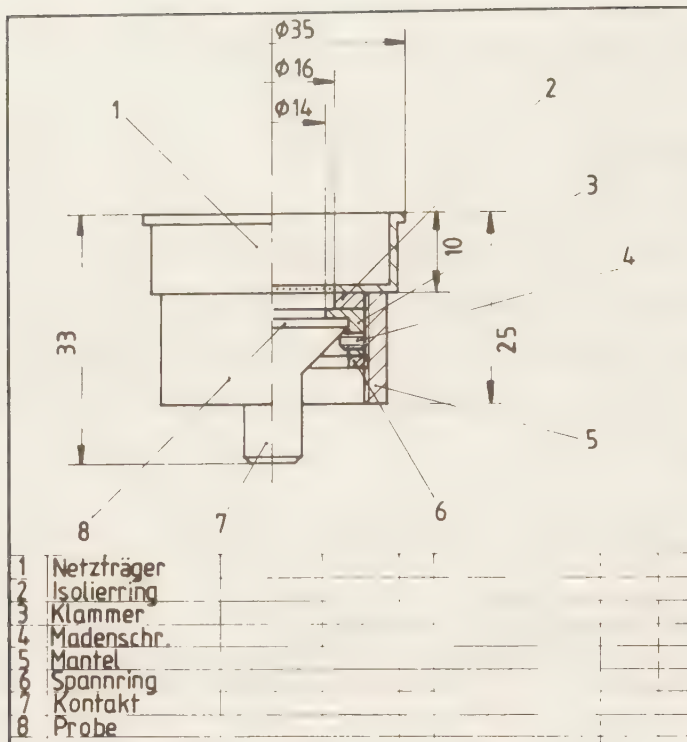


Abb. II.20: Oberflächen-Halterung zum Einbau in die Koax-Halterung

einer gewünschten Zeitauflösung von  $1\text{ ns}$  und besser die koaxiale Halterung und Signalführung wesentlich sind, wurde eine kommerzielle Photozellen-Halterung (VALVO 56041 Abb. II.19) benutzt. Anstelle der kommerziellen Photozelle wurde eine Wechselhalterung (siehe Abb. II.20) konstruiert, welche mit verschiedenen Oberflächen von  $20\text{ mm}$  Durchmesser bestückt in die Koax-Halterung eingesetzt werden konnte.

Die beschriebenen Halterungen wurden jeweils in eine Hochvakuumapparatur ( $p \approx 10^{-6}\text{ mbar}$ ) eingesetzt. Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ist in Abb. II.15 gezeigt. Die Laserstrahlung wurde durch ein Quarzfenster eingekoppelt. Außerdem befinden sich an der Vakuumzelle Vorratsgefäße, die über ein Dosierventil die Zuführung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{SF}_6$ , etc. gestatten, so daß nicht nur die unbehandelten Oberflächen untersucht werden können, sondern auch Adsorbatbedeckte Oberflächen.

Für weitere Messungen wurde auch eine kühlbare Halterung entwickelt, die Messungen an Oberflächen auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ermöglichte. Der Excimer-Laserstrahl wird über Planspiegel zum Experiment geführt, durch zwei Blenden begrenzt und senkrecht auf die Oberfläche gerichtet, so daß er in sich selbst reflektiert wird. Die Transmission des Eintrittsfensters

wurde für den KrF-Laser mit 93,5 % gemessen. Mit Hilfe einer dünnen Quarzscheibe wird ein Teil des Strahls (9 %) auf einen pyroelektrischen Energiemeßkopf (Laser Precision RjP 715) gerichtet, so daß während der gesamten Messungen die Energie aufgezeichnet werden kann. Die Energie auf der Oberfläche  $E_{Ob}$  ist dann durch die am Detektor gemessene Energie  $E_{Det}$  bestimmt.

$$E_{Ob} = \frac{91 \% \cdot 93,5 \%}{9 \%} E_{Det} = 9,45 \cdot E_{Det} \quad (II.42)$$

Durch einen variablen Abschwächer oder auch durch verschiedene Quarzplatten im Strahlengang konnte die Laserenergie verändert werden.

#### II.4.2. NICHTLINEARES PHOTOELEKTRONENSIGNAL

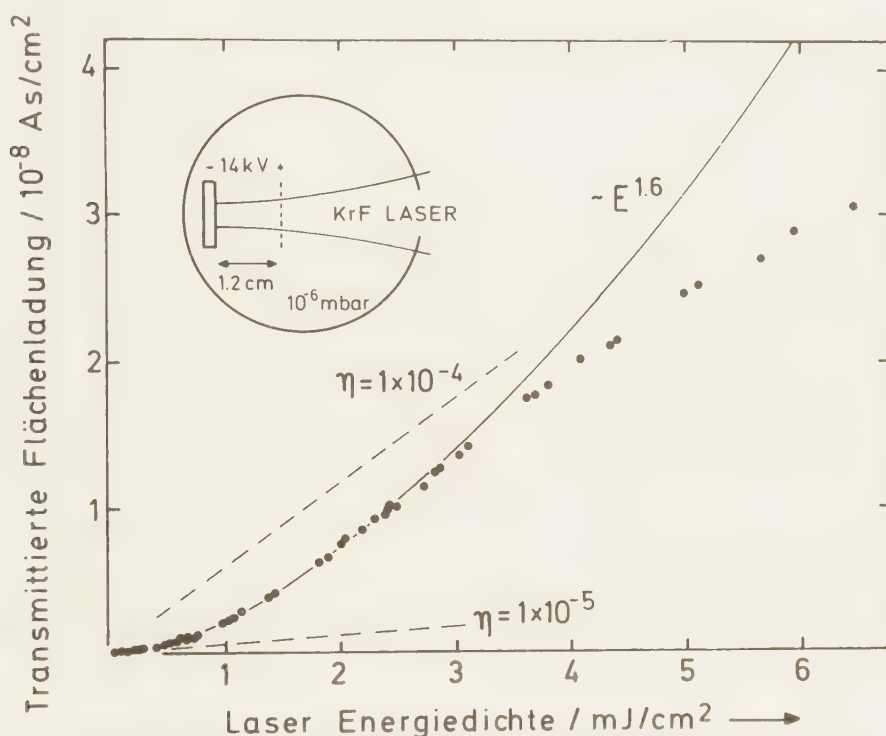


Abb. II.21: Nichtlineares Photoelektronensignal in linearem Auftrag

Die Abb. II.21 und Abb. II.22 zeigen typische Ergebnisse einer Meßreihe, bei der als einziger Parameter die Energiedichte des Lasers geändert wurde. Gezeigt ist jeweils das integrierte Gesamtladungssignal. Man erkennt deutlich den nichtlinearen Anstieg des Photoelektronensignals. Im Bereich geringer Energiedichten ( $< 0,5 \text{ mJ/cm}^2$ ) bewegt sich das Signal im Bereich einer Geraden, die eine

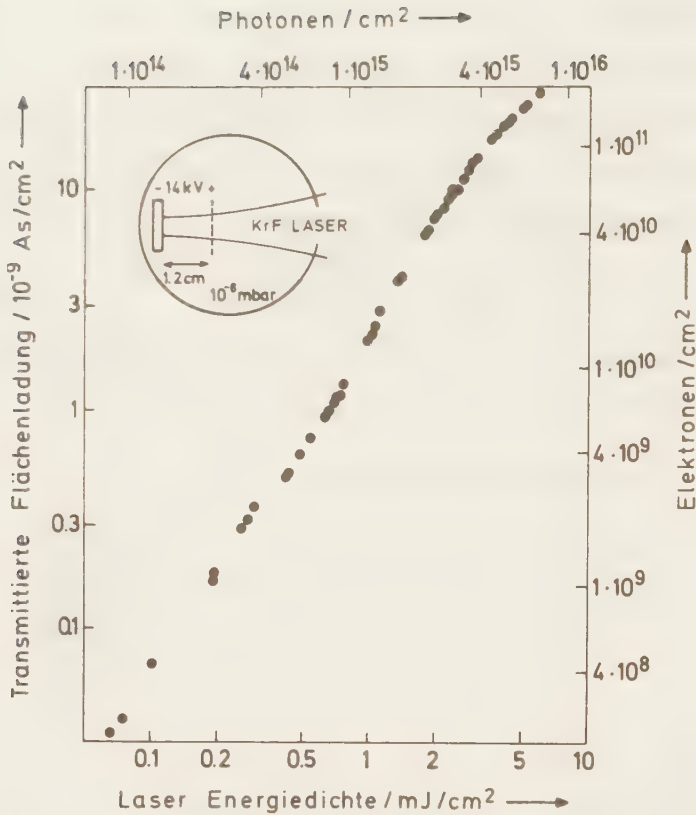


Abb. II.22: Nicht-lineares Photoelektronensignal in doppeltlogarithmischem Auftrag

konstante Quantenausbeute von  $\eta = 1 \cdot 10^{-5}$  kennzeichnet (lineare Darstellung). Dieser Wert entspricht dem Literaturwert für Aluminium. Schon im Bereich von  $1 \text{ mJ/cm}^2$  ( $\approx 67 \text{ kW/cm}^2$ ) erkennt man deutliche Abweichungen vom Literaturwert, wobei der Anstieg im Signal durch eine Funktion  $\sim E^{1,6}$  angefitet werden kann ( $E$ : Laser-Energiedichte). Bei  $\approx 3,5 \text{ mJ/cm}^2$  erreicht man fast die Gerade mit  $\eta = 10^{-4}$ , das Signal knickt jedoch bei weiterer Erhöhung der Energiedichte deutlich ab und geht in eine Sättigung.

Der doppeltlogarithmische Auftrag der Daten zeigt wenig Struktur. Im Bereich um  $1 \text{ mJ/cm}^2$  haben die Meßpunkte aber ziemlich genau Steigung 2, was auf einen 2-Photonen-Prozeß hindeutet. Die Meßpunkte  $\leq 0,1 \text{ mJ/cm}^2$  zeigen eine Steigung etwas größer als 1, was zeigt, daß in diesem Bereich der 1-Photonen-Prozeß noch dominiert. Im Bereich oberhalb  $3 \text{ mJ/cm}^2$  sind Raumladungseffekte (s.u.) dominant, d.h. die angelegte Spannung reicht nicht mehr aus, um alle emittierten Elektronen über das Diodengebiet abzuführen und ein Teil dieser Elektronen wird wieder in die Kathode zurückgedrängt. (Es gibt vergleichbare Messungen anderer Autoren [42], die für Aluminium eine konstante Quantenausbeute beobachten. Es

scheint aber so, als ob aufgrund der wenigen Meßpunkte ein nichtlinearer Anstieg durch einsetzende Raumladungseffekte überdeckt wird.)

Auf den ersten Blick sind daher zwei wichtige Punkte erkennbar, und zwar das nichtlineare Ansteigen des Photoemissionssignals und der deutliche Einfluß von Raumladungseffekten.

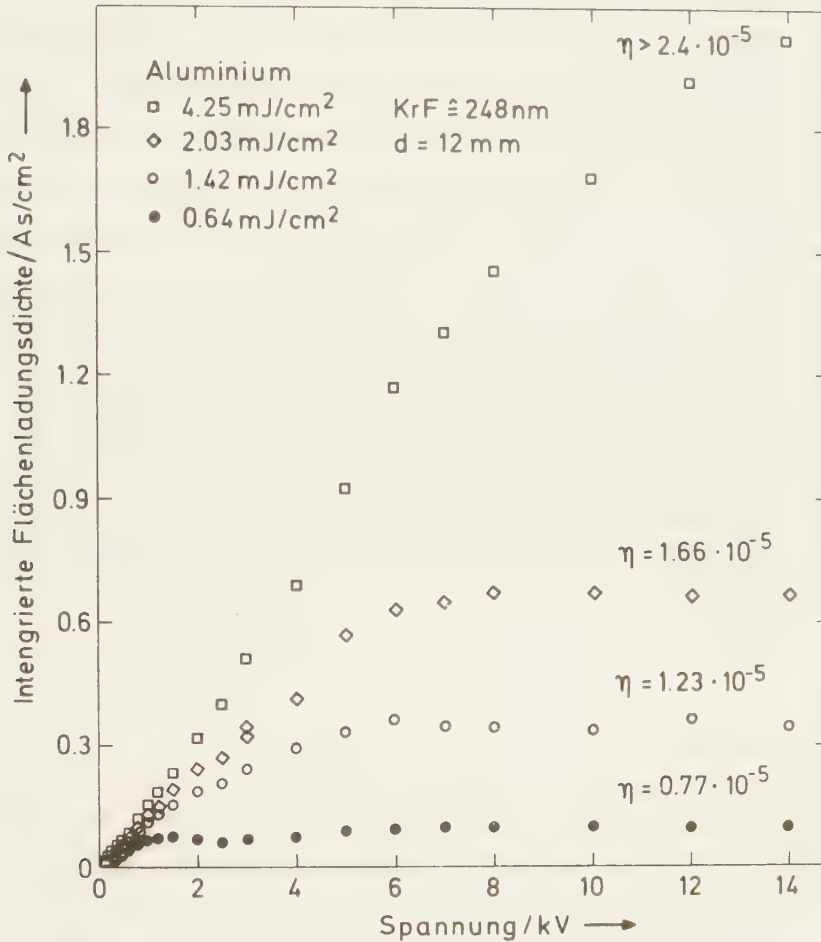


Abb. II.23: Kennlinie der Diodenanordnung für 4 verschiedene Energiedichten; Aluminium bei 12 mm Diodenabstand

Letzteres wird ganz deutlich bei den Messungen der Abb. II.23. Hier ist das integrierte Photoelektronensignal für 4 verschiedene Energiedichten als Funktion der zwischen Kathode und Anode angelegten Spannung (Dioden-Spannung) aufgetragen. Bei geringen Spannungen ergeben sich für alle Energiedichten vergleichbare

Werte. Das ist der Bereich der Raumladungsbegrenzung (gelegentlich auch als Anlaufbereich bezeichnet), in dem aufgrund der geringen Spannung nur ein geringer Teil der vor der Oberfläche befindlichen Photoelektronen das Diodengebiet überwinden kann. Bei hohen Spannungen erreicht man ein Plateau, welches sich für die verschiedenen Energiedichten deutlich unterscheidet. Das ist der Bereich der "Sättigung", in dem die angelegte Spannung ausreicht, um alle Photoelektronen von der Oberfläche weg über das Diodengebiet abzuziehen. Die Höhe des Plateaus ist proportional zur Gesamtzahl der Photoelektronen. Im dazwischen liegenden "Arbeitsgebiet" mit mittleren Spannungen bilden sich die Unterschiede der Kennlinien für die verschiedenen Energiedichten aus. Diese Unterschiede werden durch die gepulste Arbeitsweise verstärkt (s.u.). Bloembergen et al. [43,44] beobachten bei Beleuchtung von Silizium mit 15 ps Laserimpulsen bei 266 nm einen vergleichbaren Signalverlauf, und zwar zunächst linearen Photoeffekt, gefolgt von quadratischen Verhalten bei mittleren Energiedichten und schließlich Raumladungsbegrenzung bei hohen Energiedichten. Raumladungseffekte können bei allen Emissionsprozessen auftreten, sogar bei der Feldemission [45]. Bei lasergetriebenen Photoemissionsmikroskopen kann ein Verlust an Auflösung bei gepulstem Betrieb beobachtet werden [46].

### Nichtlineares Verhalten

Die Austrittsarbeit von Aluminium wird mit 4,20 eV [47] bzw. 4,28 eV [48] angegeben. Bei Bestrahlung mit KrF-Photonen ( $\lambda = 248\text{ nm}$ ,  $E_{\text{Photon}} = 5\text{ eV}$ ) sollte daher ein Photon ausreichend Energie auf ein Elektron übertragen, so daß es den Festkörper verlassen kann. Man erwartet also ein lineares Ansteigen des Photoelektronensignals als Funktion der eingestrahlten Energie (1-Photonen-Prozeß). Welche Erläuterungsmöglichkeiten für die beobachtete Nichtlinearität bieten sich an? Thermisch unterstützte Photoelektronenemission ist nur möglich, wenn sich der Festkörper deutlich erwärmt, so daß  $kT$  vergleichbar mit der Austrittsarbeit  $\Phi$  wird. Bei Energiedichten um  $5\text{ mJ/cm}^2$  erwärmt sich die Aluminium-Oberfläche während des Laserimpulses jedoch nur um ca.  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wie die Modellrechnungen zeigen. Daher ändert sich  $kT$  nur um etwa  $10^{-3}\text{ eV}$ , was die Emission nicht meßbar beeinflusst. Auch Emission von Exoelektronen [49,50] scheidet

als Erklärung aus, da so geringe Temperaturänderungen kaum nennenswerte mechanische Spannungen im Material hervorrufen. Außerdem verlassen die durch mechanische Belastung des Materials erzeugten Exoelektronen nicht sofort den Festkörper, sondern sie halten sich im Bereich von Fehlstellen des Festkörpers auf und verlassen diesen statistisch (bis zu 24 Stunden nach der thermischen Belastung). Daher kann auch dieser Mechanismus keinen nennenswerten Beitrag zum Signal leisten. Farkas berichtet über nichtlineare Photoemission von Goldoberflächen [51], die er als "optisches Tunneln" interpretiert [52]. Dieser Formalismus kann aber hier nicht übertragen werden, da der Laser nicht unter streifendem Einfall [52], sondern senkrecht auf die Oberfläche gerichtet war und auch die Energiedichten deutlich geringer als  $1 \text{ GW/cm}^2$  [52] waren.

Wichtig ist die Tatsache, daß Aluminium sich an der Atmosphäre stets mit einer ca.  $30 \text{ \AA}$  starken Oxidschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bedeckt [53], d.h. nur bei in-situ gereinigten Oberflächen (Sputtern), die dann im UHV thermisch ausgeheilt werden, kann man an der reinen Aluminium-Oberfläche experimentieren. (Auch im UHV verändern frisch aufgedampfte Aluminiumschichten im Laufe der Zeit ihre Eigenschaften, was durch Veränderung der Energieverteilung der Photoelektronen nachgewiesen werden kann [54]. Der beobachtete Effekt wird mit zunehmendem Sauerstoff-Kontakt größer [55].)

Die Austrittsarbeit von Aluminiumoxid wird mit  $\Phi = 8,0 \text{ eV}$  angegeben [53]. Daher können in einem 1-Photonen-Prozeß nur Elektronen im Aluminium angeregt werden, die dann die Oxidschicht überwinden müssen, um als Photoelektronen nachgewiesen zu werden. Emission aus der Oxidschicht kann unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nur als 2-Photonen-Prozeß ablaufen. Bei geringen Energiedichten zeigt das Experiment (Abb. II.21) eine Quantenausbeute  $\eta = 1 \cdot 10^{-5}$ , die mit den Literaturwerten übereinstimmt. Diese Literaturwerte wurden nicht mit Lasern, sondern mit konventionellen Lichtquellen (z.B. Hochdrucklampen) d.h. bei sehr viel geringeren Energiedichten gewonnen. In diesem Bereich ist ein 2-Photonen-Prozeß sehr unwahrscheinlich. Er wird erst wahrscheinlicher, wenn man die Untersuchungen mit Lasern und speziell mit gepulsten Lasern führt.

Als sehr einfaches Modell betrachten wir das beobachtete Signal  $S$  als

Überlagerung eines 1- und eines 2-Photonen-Prozesses ( $E$ : Energiedichte).

$$S = A \cdot E + B \cdot E^2 \quad (II.43)$$

Bestimmt man die Vorfaktoren  $A$  und  $B$  anhand von zwei Punkten aus dem Bereich, in dem  $S \sim E^{1,6}$  ist (Abb. II.21), so kann man davon ausgehen, daß hier Raumladungseffekte noch keine Rolle spielen, und man erhält:

$$A = 1,94 \cdot 10^{-9} \frac{As}{mJ} \cong 9,66 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Elektronen}}{\text{Photon}} \quad (II.44)$$

$$B = 8,75 \cdot 10^{-10} \frac{As/cm^2}{(mJ/cm^2)^2} \cong 3,84 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Elektronen } cm^2}{(\text{Photon})^2} \quad (II.45)$$

$A$  ist die Quantenausbeute für den linearen Teil des Gesamtprozesses, die, wie bereits erwähnt, mit den Literaturwerten übereinstimmt. Die Quantenausbeute  $B$  bestimmt den quadratischen Teilprozeß und zeigt, in welchem Energiedichtebereich eine Abweichung vom linearen Verhalten beobachtet werden kann. Falls man den quadratischen Teilprozeß mit  $S' = \beta I^2 \Delta t$  ( $S'$ : dimensionslos,  $I$ : Intensität) beschreibt, erhält man für  $\beta$  den Wert  $5,8 \cdot 10^{-29} \frac{cm^4 s}{(\text{Photon})^2}$ . Fragt man, bei welcher Energiedichte linearer und quadratischer Prozeß den gleichen Beitrag zum Signal liefern, so setzt man

$$A \cdot E = B \cdot E^2 \iff E = \frac{A}{B} = 2,22 \frac{mJ}{cm^2} \quad (II.46)$$

Bei  $0,2 \text{ mJ/cm}^2$  ist der Anteil des quadratischen Prozesses also schon auf unter 10 % abgefallen. Die Abb. II.21, II.22 bestätigen diese Abschätzung, da auch hier die Abweichungen vom linearen Verhalten erst ab  $0,1 \text{ mJ/cm}^2$  deutlich werden. Eine Extrapolation mit Hilfe dieses Modells auf höhere Energiedichten,  $E = 100 \text{ mJ/cm}^2$ , ergibt  $S = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ As/cm}^2$  und damit eine Quantenausbeute von  $\eta = 4,5 \cdot 10^{-4}$ . Dies ist ein Wert, der sich auch auf anderem Wege, nämlich über Korrektur der Raumladungseinflüsse (s.u.), erreichen läßt. Es scheint also so, daß das Modell von überlagertem linearen und quadratischen Effekt im Bereich von  $0,1 \dots 100 \text{ mJ/cm}^2$  die Meßverteilung beschreiben kann.

Es bleibt die Frage, ob die über den quadratischen Teilprozeß erzeugten Photoelektronen aus dem Aluminium oder aus der Oxidschicht stammen. Wird im Aluminium ein Photoelektron durch einen 2-Photonen-Prozeß angeregt, so hat es

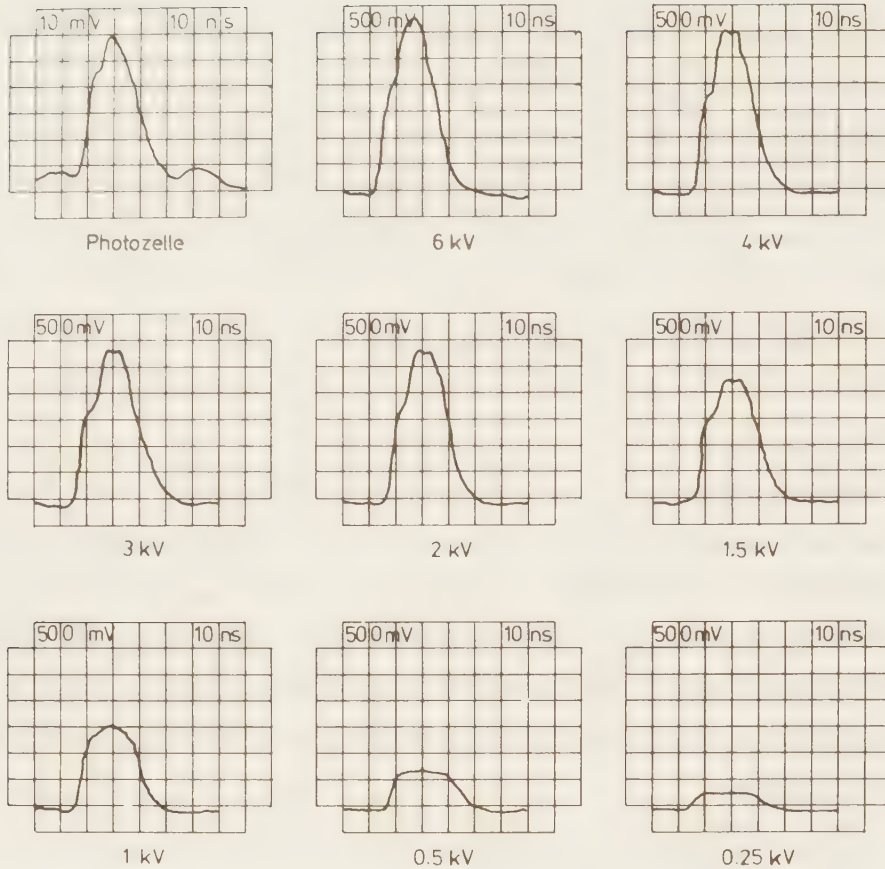
eine kinetische Energie, die der um die Austrittsarbeit verringerten Energie von zwei Photonen, also in etwa  $5,8 \text{ eV}$ , entspricht. Man würde also zunächst vermuten, daß es damit eine hohe Wahrscheinlichkeit hätte, die Oberfläche zu erreichen und die Oberflächenbarriere im Emissionsprozeß zu überwinden. In Abb. II.5 wurde aber bereits die Abhängigkeit der freien Weglänge der Elektronen im Metall von ihrer Energie dargestellt, und man erkennt, daß bei  $5,8 \text{ eV}$  die freie Weglänge nur ca. 10 Monolagen beträgt. Daher können die durch einen 2-Photonen-Prozeß im Aluminium angeregten Elektronen nur aus einer Tiefe von ca.  $10 \text{ \AA}$  stammen und damit die  $30 \text{ \AA}$  starke Oxidschicht nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit überwinden.

Für Elektronen, die im Aluminium in einem 1-Photonen-Prozeß angeregt werden, beträgt die kinetische Energie ca.  $0,8 \text{ eV}$ . Man ermittelt aus Abb. II.5 für diesen Fall eine freie Weglänge von fast 1000 Monolagen. Die freie Weglänge der Elektronen aus einem 1-Photonen-Prozeß ist also fast 100 mal größer als bei einem 2-Photonen-Prozeß. Daher ist die Annahme begründet, daß die in einem 2-Photonen-Prozeß erzeugten Photoelektronen hauptsächlich aus der Aluminiumoxidschicht stammen.

#### II.4.3. PHOTOEMISSION VON QUARZ UND GLAS

In einem kurzen Experiment wurde auch die Emission von Quarz- und Glas-scheiben untersucht, die anstelle der Metalloberfläche in die Koax-Halterung eingebaut wurden. Die Scheiben wurden mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Bei einer Energiedichte von  $115 \text{ mJ/cm}^2$  (KrF) ist die Photoelektronenemission so groß, daß das gemessene Signal raumladungsbegrenzt ist ( $7 \text{ kV}$ ). Bei  $15 \text{ mJ/cm}^2$  zeigte die Kennlinie für Glas bei  $8 \text{ kV}$  nur noch geringe Raumladungseffekte, so daß für diese Energiedichte die Quantenausbeute zu  $\approx 3 \cdot 10^{-6}$  bestimmt werden konnte. Bei  $115 \text{ mJ/cm}^2$  läßt sie sich nur ganz grob abschätzen und zwar zu  $\approx 10^{-5}$  für Glas und  $10^{-6} \dots 10^{-5}$  für Quarz.

Das bestätigt die Erfahrungen bei den Aerosolmessungen mit der geschlossenen Küvette (siehe Kapitel IV) und zeigt, daß bei Messungen mit hohen Energiedichten Eintrittsfenster u.ä. weit vom beobachteten Wechselwirkungsbereich entfernt sein müssen, um Störungen durch Photoelektronen zu vermeiden.



*Abb. II.24: Zeitaufgelöste Photoelektronensignale unter verschiedenen Raumladungsbedingungen*

#### II.4.4. ZEITAUFGELÖSTE SIGNALE IM RAUMLADUNGSBEREICH

In Abb. II.24 ist eine Folge von zeitaufgelösten Photoelektronensignalen bei verschiedenen Raumladungsbedingungen sowie das Signal einer kommerziellen Photozelle, die mit dem stark abgeschwächten Puls der KrF-Lasers belichtet wurde, dargestellt.

Man erkennt, daß bei hohen Spannungen das zeitaufgelöste Photoelektronensignal exakt die zeitliche Form des Laserimpulses wiedergibt. Mit sinkender Diodenspannung ( $6\text{ kV} \dots 2\text{ kV}$ ) fällt nur der Maximalwert ein wenig ab, während die übrige Pulsform erhalten bleibt. Bei weiterem Absenken der Spannung geht zunächst die Struktur des Maximums verloren und es ergibt sich ein flaches Pla-

teau, welches dann immer weiter absinkt und mit verschwindender Spannung gegen Null geht. Wichtig ist die Beobachtung, daß mit wachsender Raumladung die abfallende Flanke sich **nicht** zu späteren Zeiten hin verschiebt. Das zeigt, daß Elektronen, die nicht sofort abgesaugt werden, wieder in die Kathode zurückgedrängt werden und somit verloren sind. Würden sich die Ladungsträger vor der Oberfläche ansammeln, so müßte man ein deutliches Signal auch nach dem Abklingen des Laserimpulses beobachten, was nicht der Fall ist.

## II.5. DER EFFEKT DER RAUMLADUNG

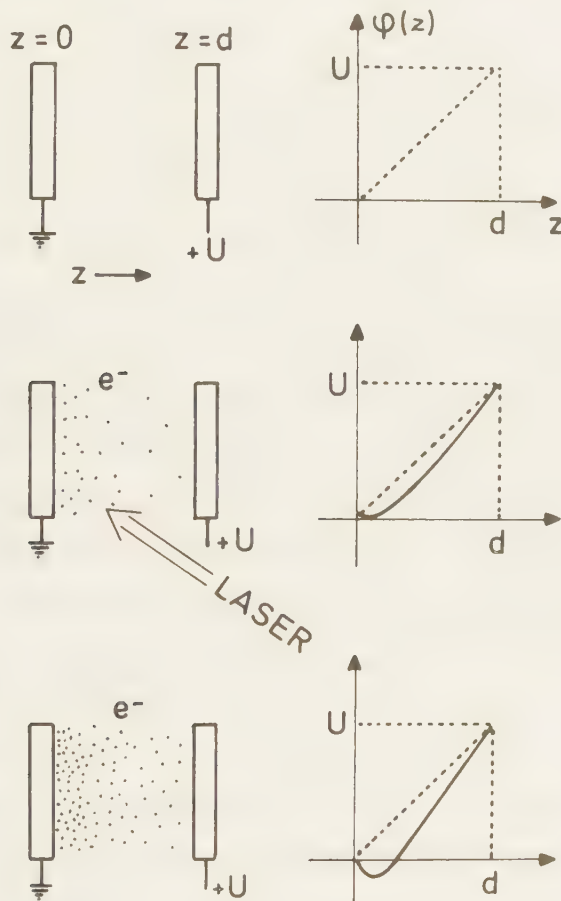


Abb. II.25: Potentialverlauf im Diodengebiet für verschiedene Raumladungsbedingungen

Die Feldstärke  $E = U/d$  im Bereich zwischen zwei metallischen Platten erzeugt auf diesen Platten die Ladungsdichte  $\sigma = \epsilon_0 E$ . Befinden sich keine weiteren Ladungsträger im Diodengebiet, so ist der Potentialverlauf linear und die Feldstärke konstant (siehe Abb. II.25 oben). (Triviale Vorstellung: "Von jeder positiven Ladung auf der Anode geht eine Feldlinie aus, die bei der entsprechenden negativen Ladung auf der Kathode endet".)

tiven Ladung auf der Kathode endet.") Ist im Raum zwischen den Elektroden die projizierte Ladungsdichte gleich der Flächenladungsdichte auf den Elektroden, so arbeitet man raumladungsbegrenzt (mitte). Die im Diodengebiet befindlichen Elektronen schirmen das elektrische Feld ab, so daß weitere aus der Kathode austretende Elektronen von keinem Feld mehr beeinflußt werden. ("Die Feldlinien enden bei den Elektronen im Raum und dringen nicht mehr bis zur Kathode durch.") Da in diesem Fall das elektrische Feld an der Kathode verschwindet, zeigt das Potential hier zunächst eine waagerechte Tangente. Unter diesen Bedingungen wird die maximal erreichbare Stromdichte  $j$  durch das Child-Langmuir-Gesetz beschrieben (siehe z.B. [56]).

$$j = \frac{4}{9} \sqrt{2 \frac{e}{m}} \frac{U^{3/2}}{d^2} \quad (II.47)$$

$$= 2,33 \cdot 10^{-6} \frac{A}{V^{3/2}} \cdot \frac{U^{3/2}}{d^2} . \quad (II.48)$$

Bei größerer Dichte der Ladungsträger bildet sich an der Kathode ein dem externen Feld entgegengesetztes E-Feld aus, das die Elektronen wieder zurück zur Kathode beschleunigt (unten). Im Potentialverlauf bildet sich ein Minimum in charakteristischem Abstand vor der Kathode aus, so daß nur noch Elektronen mit genügend hoher kinetischer Energie das Diodengebiet überwinden können. (Potentialminimum wegen der negativen Ladung der Elektronen!) Der raumladungsbegrenzte Strom ist  $\sim U^{3/2}$  und  $\sim 1/d^2$ . Beim oben beschriebenen Experiment ( $U = 14 \text{ kV}$ ,  $d = 12 \text{ mm}$ ) läßt sich also durch Verringerung des Abstands bzw. Erhöhen der Spannung die Raumladungsgrenze noch verschieben. Bei Energiedichten von  $100 \text{ mJ/cm}^2$  ist das aber nicht mehr möglich. Hier hat man ein Signal von  $S = 9 \cdot 10^{-6} \text{ As/cm}^2$  in  $15 \text{ ns}$  (Dauer des Laserpulses) und damit eine Stromdichte von  $j = 600 \text{ A/cm}^2$ , die mit dem jetzigen Stand der Technik (Grenze:  $200 \text{ A/cm}^2$  [57, 58]) nicht erreicht werden kann. Will man trotzdem Aussagen über die Anzahl der Photoelektronen bei diesen Energiedichten machen, so ist die einzige Möglichkeit, die von Raumladungseffekten verfälschten Ströme zu messen und danach eine rechnerische Korrektur zu machen. Eine solche Möglichkeit soll einschließlich der theoretischen Grundlagen im folgenden beschrieben werden.

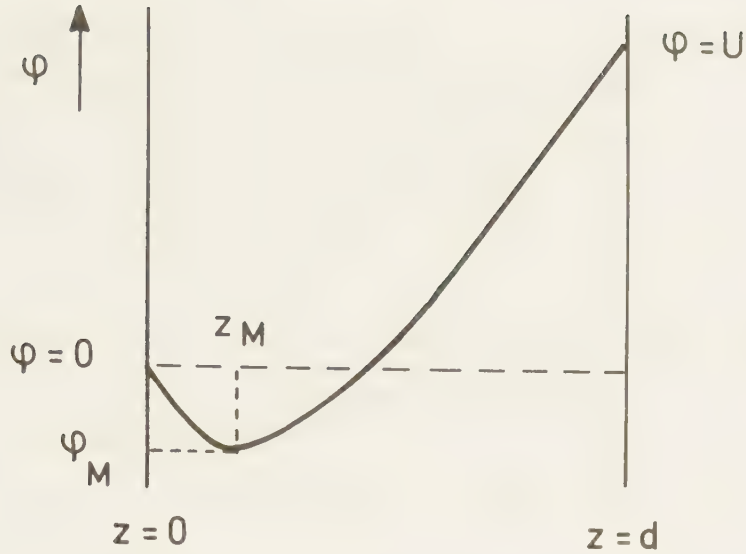


Abb. II.26: Schematischer Potentialverlauf zur Erklärung der benutzten Größen

#### II.5.1. DIE LÖSUNG DER POISSON-GLEICHUNG

Will man raumladungsbegrenzten Ladungstransport beschreiben, so ist die Poisson-Gleichung unter Berücksichtigung der speziellen Randbedingungen zu lösen. (Grundlagen hierzu findet man in [59].) Für den vorliegenden Fall einer ebenen Geometrie wurden die bekannten Verfahren angewandt und für den Fall einer von Null verschiedenen Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen aus der Kathode erweitert. Man geht von der eindimensionalen Poisson-Gleichung aus.

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \begin{array}{l} \rho: \text{Ladungsdichte} \\ \epsilon_0: \text{Influenzkonstante} \end{array} \quad (II.49)$$

Die  $z$ -abhängige Stromdichte ist

$$j = \rho \dot{z} . \quad (II.50)$$

Die Geschwindigkeit  $\dot{z}$  der Elektronen berechnet sich aus der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  und der beim Durchlaufen des Potentials  $\varphi(z)$  gewonnenen kinetischen Energie.

$$\dot{z} = \sqrt{v_0^2 + 2 \frac{e}{m} \varphi} \quad (II.51)$$

Die Randbedingungen sind in Abb. II.26 angedeutet. Setzt man (II.50) und (II.51) in (II.49) ein, so ergibt sich

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \varphi'' = \frac{a}{\sqrt{b + \varphi}} , \quad (II.52)$$

mit den Konstanten

$$a = \frac{-j/\epsilon_0}{\sqrt{2\frac{e}{m}}} \quad \text{und} \quad b = \frac{v_o^2}{2\frac{e}{m}}. \quad (II.53)$$

Die Konstante  $a$  ist positiv, da  $j$  für Elektronen, die sich in  $+z$ -Richtung bewegen, negativ ist.

Multipliziert man (II.52) mit  $2\varphi'$ , so erhält man

$$2\varphi'\varphi'' - \frac{2\varphi'a}{\sqrt{b+\varphi}} = 0 \quad (II.54)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dz}\varphi'^2 - 4a\frac{d}{dz}\sqrt{b+\varphi} = 0 \quad (II.55)$$

$$\Rightarrow \varphi'^2 - 4a\sqrt{b+\varphi} = k_1 \quad (II.56)$$

mit  $k_1$  als Integrationskonstante.

$$\Rightarrow \varphi' = \pm\sqrt{k_1 + 4a\sqrt{b+\varphi}} \quad (II.57)$$

Wählt man die Substitution  $u = k_1 + 4a\sqrt{b+\varphi}$ , so erhält man

$$\frac{u - k_1}{8a^2}u' = \pm\sqrt{u} \quad (II.58)$$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{u}u'}{8a^2} - \frac{k_1}{8a^2}\frac{u'}{\sqrt{u}} = \pm 1 \quad (II.59)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dz}\left(\frac{2}{3}\frac{u^{3/2}}{8a^2}\right) - \frac{d}{dz}\left(\frac{k_1}{4a^2}\sqrt{u}\right) = \pm 1 \quad (II.60)$$

$$\Rightarrow \pm z = \frac{1}{12a^2}(k_1 + 4a\sqrt{b+\varphi})^{3/2} - \frac{k_1}{4a^2}\sqrt{k_1 + 4a\sqrt{b+\varphi}} + k_2 \quad (II.61)$$

Die Integrationskonstante  $k_2$  bestimmt man nun, indem man (II.61) mit der Randbedingung  $\varphi(z=d) = U$  benutzt.

$$\Rightarrow k_2 = \pm d - \frac{1}{12a^2}(k_1 + 4a\sqrt{b+U})^{3/2} + \frac{k_1}{4a^2}\sqrt{k_1 + 4a\sqrt{b+U}} \quad (II.62)$$

Damit folgt aus (II.61)

$$\begin{aligned} \pm(z-d) = \frac{1}{12a^2} & \left\{ (k_1 + 4a\sqrt{b+\varphi})^{3/2} - (k_1 + 4a\sqrt{b+U})^{3/2} \right\} \\ & - \frac{k_1}{4a^2} \left\{ \sqrt{k_1 + 4a\sqrt{b+\varphi}} - \sqrt{k_1 + 4a\sqrt{b+U}} \right\}. \end{aligned} \quad (II.63)$$

Bei Raumladungssättigung ( $j = j_{max}$ ) gilt  $\varphi_{max} = -b$ , da die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen gerade ausreicht, um das Potentialminimum zu überwinden. Zwangsläufig gilt für das Minimum  $\varphi(z_{max}) = 0$ . Damit folgt aus (II.56):  $k_1 = 0$ , Und es ergibt sich für den Fall der Raumladungssättigung

$$\pm(z-d) = \frac{1}{12a^2} \left\{ (4a\sqrt{b+\varphi})^{3/2} - (4a\sqrt{b+U})^{3/2} \right\} ; \quad b = -\varphi_{max} \quad (II.64)$$

Diese Gleichung läßt sich noch vereinfachen.

$$\pm(z-d) = \frac{2}{3\sqrt{a}} \{ (\varphi - \varphi_{max})^{3/4} - (U - \varphi_{max})^{3/4} \} \quad (II.65)$$

Für den Fall, daß  $v_o = 0$  ist, ist auch  $b = -\varphi_{max} = 0$  und somit vereinfacht sich die Lösung zu

$$\pm(z-d) = \frac{1}{12a^2} \{ (4a\sqrt{\varphi})^{3/2} - (4a\sqrt{U})^{3/2} \} \quad (II.66)$$

Möchte man nun wieder einen Ausdruck für die Stromdichte  $j$  bekommen, so betrachtet man obige Gleichung an der Kathode d.h. für  $z = 0$  und  $\varphi = 0$ .

$$\Rightarrow \pm \frac{d}{U^{3/4}} = \frac{2}{3} a^{-1/2} \quad (II.67)$$

Setzt man die Konstante  $a$  ein, so ergibt sich wieder die bekannte Gleichung (II.47).

$$j = \frac{4}{9} \epsilon_o \sqrt{2 \frac{e}{m}} \frac{U^{3/2}}{d^2} \quad (II.68)$$

Damit ist die Poisson-Gleichung auch für den Fall einer von Null verschiedenen Anfangsgeschwindigkeit gelöst. Man erkennt aber auch schon einige Probleme.

Die Konstante  $k_1$  ließ sich nur für den Fall der Raumladungssättigung aus (II.56) bestimmen. Die Lösung gilt also auch nur für den Fall der Raumladungssättigung, wenn alle emittierten Elektronen das Diodengebiet überwinden (Stationaritätsbedingung).

Das Raumladungsproblem läßt sich immer nur für eine Austrittsgeschwindigkeit  $v_o$  lösen. Bei zwei verschiedenen, fest gewählten Geschwindigkeiten überwinden nur die schnellen Elektronen das Potentialminimum, während die langsameren sich ein Stück von der Kathode entfernen können, dann aber zurückgedrängt werden. Dadurch erhält man vor der Kathode eine erhöhte Ladungsdichte  $\rho$ , die in der obigen Herleitung noch nicht berücksichtigt ist. Versuche,

diese zusätzliche Ladungsdichte in der Differentialgleichung zu berücksichtigen, führten zu keinem Ergebnis. Für eine realistische Beschreibung müßten aber auch mehrere Austrittsgeschwindigkeiten bzw. eine Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt werden.

Es kommt hinzu, daß bei gepulster Lasereinstrahlung die Raumladung erst im Laufe des Anstiegs der Intensität aufgebaut wird und erst dann stationäre Verhältnisse, die ja bei der Herleitung vorausgesetzt wurden, erreicht werden.

Man erkennt, daß es erhebliche Schwierigkeiten bereitet, die gemessenen, transienten Elektronenstromdichten rechnerisch für jeden Zeitpunkt bzgl. der einwirkenden Raumladungseffekte zu korrigieren. Daher wurde in einem nächsten Schritt die vollständige numerische Simulation des Photoelektronennachweises angestrebt.

## II.6. NUMERISCHE SIMULATION DES RAUMLADUNGSPROBLEMS

### II.6.1. BESCHREIBUNG DURCH DAS DREIDIMENSIONALE E-FELD

Da die Berechnung von Trajektorien einzelner Elektronen aufgrund der Rechnerkapazität nicht möglich ist, wird die Gesamtladung in möglichst viele Pakete mit einer möglichst geringen Anzahl von Elektronen pro Paket unterteilt. Die Bewegung eines dieser Pakete im elektrischen Feld wird beeinflusst durch

- seine eigene Spiegelladung sowohl "in" der Kathode als auch "in" der Anode
- die Ladung der anderen Pakete
- die Spiegelladung (Anode und Kathode) der anderen Pakete
- das externe elektrische Feld.

Man muß daher das effektive elektrische Feld an den Orten der Ladungsträger ausrechnen und daraus ergibt sich dann die effektive Kraft bzw. Beschleunigung.

$$\vec{E}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(x, y, z) \cdot \begin{pmatrix} \tilde{x} - x \\ \tilde{y} - y \\ \tilde{z} - z \end{pmatrix}}{\left((x - \tilde{x})^2 + (y - \tilde{y})^2 + (z - \tilde{z})^2\right)^{3/2}} dx dy dz \quad (II.69)$$

Da  $\vec{E}$  in (II.69) ein Vektor ist bzw. im Integrand ein Vektor steht, muß die dreifach Integration (bzw. Summation) für jede der drei Raumrichtungen durchgeführt werden. Daher scheint es zunächst einfacher zu sein, das Potential  $\mathcal{U}$  an

den Orten der Ladungsträger als skalare Größe zu berechnen. Es zeigt sich aber, daß die gemäß

$$\vec{E}(\vec{r}) = - \text{grad } \mathcal{U}(\vec{r}) \quad (\text{II.70})$$

nötige Gradientenbildung für ein System von Punkten unregelmäßigen Abstands, wie es die Orte der Ladungsträger sind, sehr kritisch ist. Daher wurde stets auf Gleichung (II.69) zurückgegriffen. Erstreckt sich die Integration nicht über eine kontinuierliche Ladungsverteilung, sondern, wie in unserem Fall, über eine Ansammlung von diskreten Ladungspaketen, so kann das Integral über den gesamten Raum in (II.69) in eine Summe über sämtliche Ladungsträger überführt werden und man erhält

$$E_x(x_i, y_i, z_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{q_j(x_i - x_j)}{[(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2]^{3/2}}, \quad (\text{II.71})$$

wobei  $q_j$  die Ladung der einzelnen Pakete ist (analog für y- und z-Richtung).

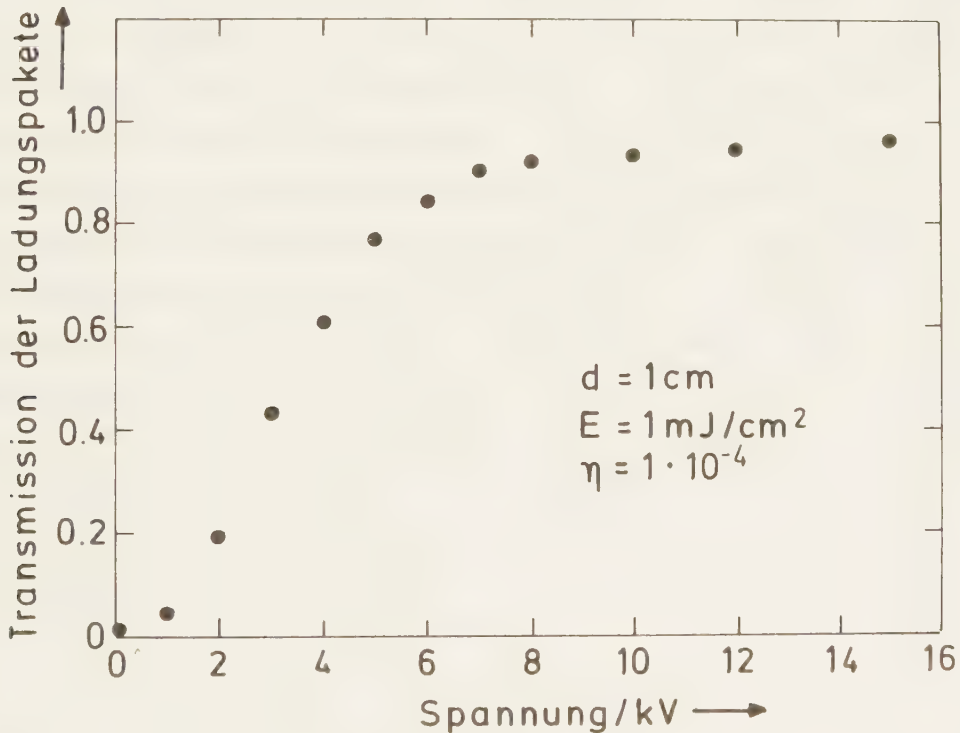


Abb. II.27: Mit Gleichung (II.71) berechnete Kennlinie

Auf der Basis von (II.71) wurde ein Computerprogramm zur Simulation des raumladungsbegrenzten Ladungstransports von der Kathode zur Anode entwickelt. Zunächst wurden, wie im Programm zur Oberflächenerwärmung (s.o.) die Parameter, wie Energiedichte des Lasers, Quantenausbeute, Abstand der Elektroden, Spannung etc., festgesetzt. Im eigentlichen Programmablauf wurde dann pro Zeiteinheit  $\Delta t$  ein Ladungspaket mit statistisch bestimmten x- und y-Koordinaten knapp vor die Oberfläche gesetzt, solange bis der Laserimpuls abgeklungen war. Die Ladung der Pakete ergab sich aus Laserenergiedichte, Quantenausbeute und der Dauer der Zeiteinheit  $\Delta t$ . Die Beschleunigung der einzelnen Ladungspakete aufgrund von Ladungen, Spiegelladungen und externem Feld (s.o.) wurde gemäß (II.71) in jeder Zeiteinheit berechnet, genauso die sich daher ändernden Geschwindigkeits- und Ortsvektoren. Pakete, die bei  $z = d$  die Anode erreichten, wurden zur Zahl der transmittierten Ladungsträger gezählt und bei der weiteren Berechnung nicht mehr berücksichtigt. Genauso fielen Ladungspakete aus der weiteren Berechnung heraus, die bei  $z = 0$  zur Kathode zurückgedrängt wurden. Abb. II.27 zeigt eine mit diesem Programm berechnete Kennlinie.

Es wurden folgende Parameter gewählt: Laserenergie von 1 mJ in 15 ns auf eine beleuchtete, kreisförmige Fläche von 1 cm<sup>2</sup>; Elektrodenabstand  $d = 1$  cm; Anzahl der Ladungspakete  $N = 3000$ ; Zeiteinheit  $\Delta t = 5$  ps. Die berechnete Kennlinie entspricht recht gut den unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Kennlinien, z.B. in Bezug auf den Übergang zur Sättigung. Ein deutliches Manko ist jedoch die Tatsache, daß im Sättigungsbereich nicht 100 % Transmission erreicht werden. Die Ursache liegt letztlich in der begrenzten Rechnerkapazität. Da zur Berechnung der Beschleunigung eines Ladungspakets über alle anderen summiert wird, geht die Anzahl der Pakete quadratisch in den Rechenaufwand ein. Gleichzeitig muß die Zeiteinheit so klein gewählt werden, daß sich zwei Ladungspakete während  $\Delta t$  nicht unrealistisch nahe kommen können, denn das würde im nächsten Rechenschritt eine extrem hohe Abstoßung mit "explosionsartigem" Auseinanderlaufen der beiden Pakete ergeben. Über diesen Effekt können Verluste erklärt werden, die das Erreichen der 100 %-Sättigung zunächst verhindern.

Das gezeigte Beispiel (Abb. II.27) wurde auf einer PDP-11 mit  $N = 3000$  Ladungspaketen berechnet, was pro Paket einer Ladung von in etwa  $10^7$  Elementarladungen entspricht. (Diese Unterteilung müßte also noch deutlich verfeinert

werden.) Trotzdem lag die Rechenzeit bei einigen Stunden pro Meßpunkt bzw. ungefähr 50 Stunden für die gesamte Kennlinie.

Daher wurde in einem nächsten Schritt die Rotationssymmetrie des Problems rechnerisch berücksichtigt, um so den numerischen Rechenaufwand zu reduzieren.

## II.6.2. ERFASSUNG DER ROTATIONSSYMMETRIE DURCH VOLLSTÄNDIGE ELLIPTISCHE INTEGRALE

Schreibt man Gleichung (II.69) in Zylinderkoordinaten (siehe z.B. [60])

$$x = r \cos \varphi ; \quad y = r \sin \varphi ; \quad z = z \quad (II.72)$$

so erhält man

$$E_r(\tilde{r}, \tilde{z}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \int_0^\infty \int_0^\infty \rho(r, z) \cdot r \int_0^{2\pi} \frac{\tilde{r} - r \cos \varphi}{(r^2 + \tilde{r}^2 + (z - \tilde{z})^2 - 2\tilde{r}r \cos \varphi)^{3/2}} d\varphi dr dz \quad (II.73)$$

$$E_\varphi(\tilde{r}, \tilde{z}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \int_0^\infty \int_0^\infty \rho(r, z) \cdot r \int_0^{2\pi} \frac{-\sin \varphi}{(r^2 + \tilde{r}^2 + (z - \tilde{z})^2 - 2\tilde{r}r \cos \varphi)^{3/2}} d\varphi dr dz \quad (II.74)$$

$$E_z(\tilde{r}, \tilde{z}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \int_0^\infty \int_0^\infty \rho(r, z) \cdot r \cdot (\tilde{z} - z) \int_0^{2\pi} \frac{1}{(r^2 + \tilde{r}^2 + (z - \tilde{z})^2 - 2\tilde{r}r \cos \varphi)^{3/2}} d\varphi dr dz \quad (II.75)$$

Führt man für  $E_\varphi$  die Integration aus, so ergibt sich erwartungsgemäß  $E_\varphi \equiv 0$ . Mit Hilfe einiger Substitutionen und der Additionstheoreme für die Winkelfunktionen lassen sich in den beiden anderen Fällen die  $\varphi$ -Integrale auf die Form der elliptischen Integrale zurückführen. Die so erhaltenen Ausdrücke sind in Integraltafeln aufgeführt, wobei die Lösungen aus Kombinationen der **vollständigen elliptischen Integrale** bestehen, die sich noch über ihre Beziehungen untereinander vereinfachen lassen (siehe z.B. Gradshteyn [61] oder Bronstein [62]). Man erhält nach umfangreicher Rechnung folgendes Endergebnis:

$$E_r(\tilde{r}, \tilde{z}) = \frac{1}{\pi\epsilon_o} \int \int \frac{r \cdot \rho(r, z)}{\sqrt{(r + \tilde{r})^2 + (z - \tilde{z})^2}} \cdot \left\{ \left[ \frac{\tilde{r} - r}{(r - \tilde{r})^2 + (z - \tilde{z})^2} - \frac{1}{2\tilde{r}} \right] \cdot \mathbf{E}(k) + \frac{1}{2\tilde{r}} \mathbf{K}(k) \right\} dr dz \quad (II.76)$$

$$E_z(\tilde{r}, \tilde{z}) = \frac{1}{\pi \epsilon_0} \int \int \frac{r \cdot (\tilde{z} - z) \cdot \rho \cdot \mathbf{E}(k)}{((r - \tilde{r})^2 + (z - \tilde{z})^2) \sqrt{(r + \tilde{r})^2 + (z - \tilde{z})^2}} dr dz \quad (II.77)$$

$$\text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{4r\tilde{r}}{(r + \tilde{r})^2 + (z - \tilde{z})^2}}.$$

Die Definitionen der vollständigen elliptischen Integrale  $\mathbf{K}$  und  $\mathbf{E}$ , die tabelliert vorliegen, sind:

$$\mathbf{K}(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}} = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1 - t^2} \sqrt{1 - k^2 t^2}} \quad (II.78)$$

$$\mathbf{E}(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} d\varphi = \int_0^1 \sqrt{\frac{1 - k^2 t^2}{1 - t^2}} dt \quad (II.79)$$

Mit den Formeln (II.76) und (II.77) läßt sich der Rechenaufwand deutlich verringern bzw. es zeigte sich, daß bei gleichem Rechenaufwand der Erfassungsgrad des Modells deutlich verbessert wurde. Man berechnet nur noch Ladungspakete in der r-z-Ebene, wobei die  $\varphi$ -Symmetrie bereits durch die Formeln erfaßt ist.

Es wird noch ein weiteres, wesentlich einfacheres Modell vorgestellt, das mit sehr viel weniger Rechenaufwand eine Simulation der gemessenen Kennlinien ermöglicht:

### II.6.3. DAS SCHEIBCHEN-MODELL

Nimmt man die Elektroden als in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnt an, so braucht der Ladungstransport nur noch in z-Richtung beschrieben werden, falls gleichzeitig angenommen wird, daß die Kathode auf der gesamten Fläche emittiert. Die Ladungspakete sind dann gleichfalls in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnte Scheiben, die nur durch ihre Flächenladungsdichte  $\sigma_{LS}$  gekennzeichnet werden. Wandert nun eine solche Scheibe von der Kathode zur Anode, so wandert die Spiegelladung oder besser Gegenladung durch den Außenkreis ebenso von der Kathode zur Anode (siehe Abb. II.28). Da Elektroden und Ladungsscheiben unendlich ausgedehnt sind, hat man z.B. zwischen einer Elektrode und einer Ladungsscheibe stets ein homogenes elektrisches Feld. Befindet sich eine Ladungsscheibe bei  $z_i$ , so wird dadurch eine zusätzliche Feldstärke

$$\vec{E}_{LS}(z) = \frac{\sigma_{LS}}{\epsilon_0} \begin{cases} 1 - \frac{z}{d} & \text{für } z < z_i \\ -\frac{z}{d} & \text{für } z > z_i \end{cases} \quad (II.80)$$

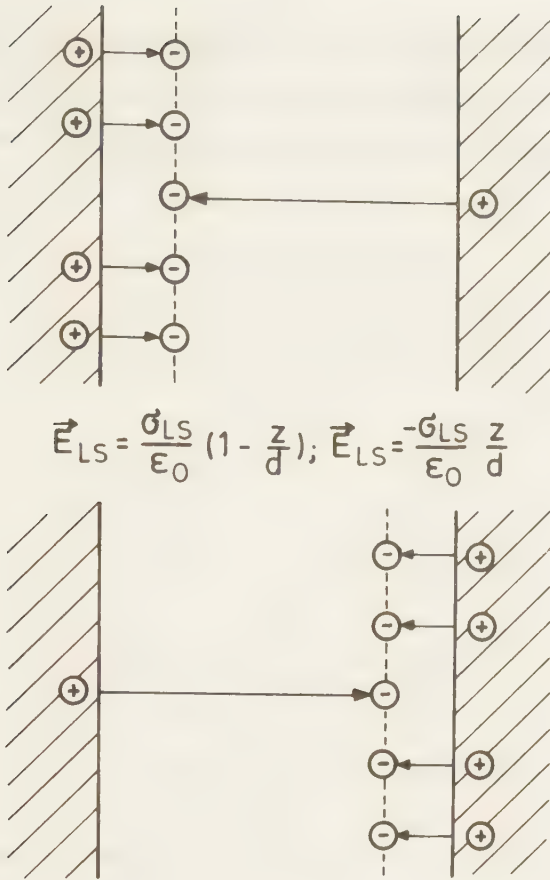


Abb. II.28: Feldstärken im Diodengebiet während der Wanderung einer Ladungsscheibe von der Kathode zur Anode; die Formeln geben den Betrag der Feldstärke links und rechts der Ladungsscheibe an

im Diodengebiet erzeugt. Eine weitere Ladungsscheibe sieht dann sowohl das äußere Feld  $E_o = U/d = \sigma_o/\epsilon_o$  als auch das entsprechende Feld der ersten Ladungsscheibe. Die Beschleunigung  $a$  einer Ladungsscheibe berechnet sich dann aufgrund des äußeren Feldes sowie der Felder sämtlicher anderer Ladungsscheiben.

$$a = \frac{e}{m} E = \frac{e}{m} \left\{ E_o + \sum E_{LS} \right\} \quad (II.81)$$

Im Programm:

$$a_i = \frac{e}{m} \left\{ \frac{U}{d} + \frac{\sigma_{LS}}{\epsilon_o d} \cdot \delta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left\{ \begin{array}{ll} z - d & \text{für } z_i < z \\ z & \text{für } z_i > z \end{array} \right\} \right\} \quad (II.82)$$

Da experimentell die transmittierte Ladung sehr genau, die Ladungsdichte jedoch weniger genau bestimmt werden konnte, wurde im Programm  $\sigma_{LS}$  mit einem Korrekturfaktor  $\delta$  ( $\delta \approx 1$ ) multipliziert, der wie die Anfangsgeschwindigkeiten an-

gepaßt wurde. Über diesen Parameter können auch in geringem Maße Abweichungen zwischen dem Modell mit unendlich ausgedehnten Ladungsscheiben und dem Experiment mit endlich ausgedehnten Ladungsverteilungen korrigiert werden.

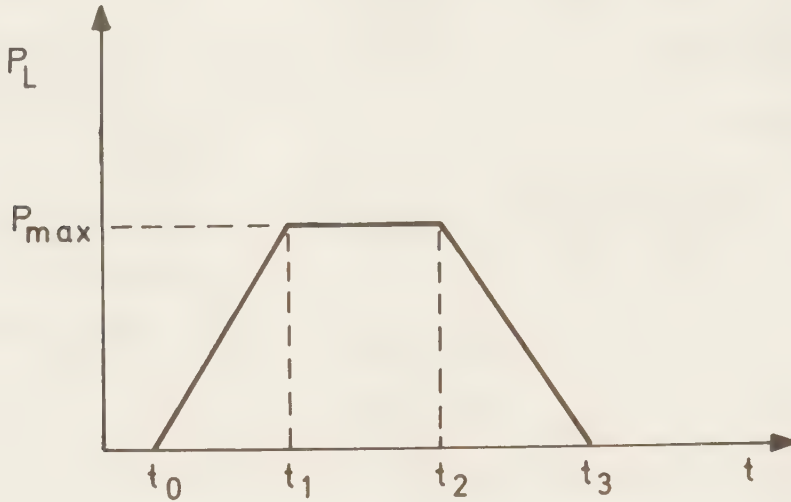


Abb. II.29: Zeitliches Laserprofil in der Simulation

Für die Berechnungen wurde der Laserimpuls trapezförmig angenommen (siehe Abb. II.29), wobei die Zeiteinheit  $\Delta t = (t_3 - t_0)/N$  gewählt wurde. Je größer  $N$  gewählt wurde, desto größer war die Anzahl der Ladungspakete, in die die insgesamt pro Flächeneinheit emittierte Ladung aufgeteilt wurde, und desto feiner war die zeitliche Aufteilung.

Der Rechenaufwand geht allerdings proportional zu  $N^3$ , da die Beschleunigung einer Ladungsscheibe durch Summation über alle anderen berechnet wird ( $\sim N^2$ ) und eine feinere zeitliche Aufteilung mehr Berechnungspunkte für den Weg einer Ladungsscheibe von der Kathode zur Anode erfordert ( $\sim N$ ). Für  $t_1 \leq t \leq t_2$  wurde pro Zeiteinheit  $\Delta t$  eine Ladungsscheibe bei  $z = 0$  mit einer Anfangsgeschwindigkeit  $v_{0,i}$  "emittiert".  $v_{0,i}$  wurde in einem bestimmten Verhältnis auf  $v_{0,i} = v_0 \neq 0$  oder auf  $v_{0,i} = 0$  gesetzt, um den Effekt einer Geschwindigkeitsverteilung wenigstens näherungsweise zu erfassen.

Für  $t \notin [t_1, t_2]$  wurde durch das Verhältnis einer Zufallszahl zur Größe  $P_L(t)/P_{max}$  entschieden, ob eine weitere Ladungsscheibe ausgesetzt wird oder nicht. Im Programm wurde dann für bestimmte vorgegebene Spannungen die Anzahl der abgezogenen Ladungspaket  $N_{trans}$ , die Anzahl der durch Raumla-

derung zurückgedrängten Pakete  $N_{cis}$ , die relative Transmission  $N_{trans}/N_{ges}$  sowie die transmittierte Flächenladungsdichte berechnet. Als Emissivität der Kathode wurde das Produkt aus angenommener Quantenausbeute und Laser-Energiedichte  $\eta E_{Of}$  gewählt.

Bevor die Anpassung des Modells an die gemessenen Kennlinien beschrieben wird, sollen noch kurz einige grundlegende Abhängigkeiten der berechneten Kennlinien von verschiedenen Parametern erklärt werden.

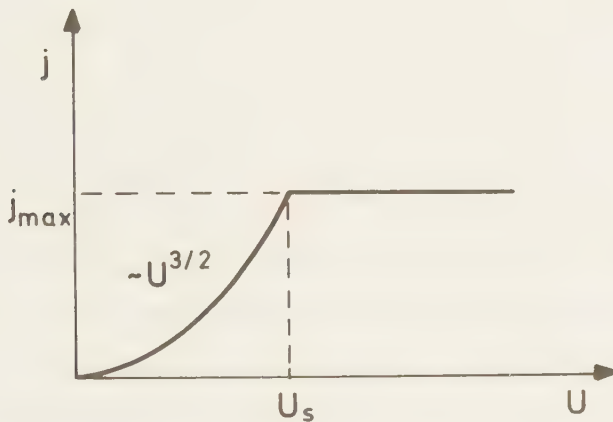


Abb. II.30: Kennlinie für monoenergetisch emittierte Elektronen und kontinuierlichen Betrieb; Stromdichte als Funktion der Spannung

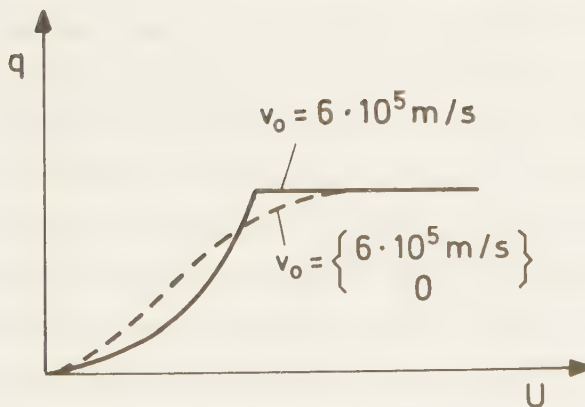


Abb. II.31: Variation der berechneten Kennlinien bei Änderung der Anfangsgeschwindigkeit; transmittierte Ladung als Funktion der Spannung

- Nimmt man den Fall einer monoenergetisch emittierenden, kontinuierlich betriebenen Kathode, so erwartet man einen scharfen Übergang zwischen Raumladungsbereich und Sättigungsbereich. Falls  $U_s$  die Spannung ist, bei der alle emittierten Ladungsträger abgezogen werden, so hat man bei geringeren Spannungen ein Signal  $j \sim U^{3/2}$  und bei höheren Spannungen ein konstantes Signal (siehe Abb. II.30).

- Berechnet man mit dem beschriebenen Modell eine Kennlinie für ein rechteckförmiges zeitliches Laserprofil mit nur einer Elektronengeschwindigkeit (z.B.  $v_o = 6 \cdot 10^5 \text{ m/s} \cong 1 \text{ eV}$ ), so erhält man sehr genau einen  $U^{3/2}$ -Verlauf mit scharfem Übergang zur Sättigung, wie in Abb. II.31 dargestellt ist.
- Wählt man nun als Startgeschwindigkeit für jedes zweite Elektron  $v_o = 0$ , so ändert sich die Kennlinie deutlich (Abb. II.31). Die Stromdichte in der Mitte des  $U^{3/2}$ -Bereichs steigt stärker an und die Sättigung wird erst bei höheren Spannungen erreicht. Da die Hälfte der Elektronen mit  $v_o = 0$  austreten, werden sie bei ausgebildeter Raumladung direkt zurück in die Kathode gedrängt. Man erkennt auch an den Daten während des Programmablaufs, daß bis zu 30 % weniger Ladungsträger im Diodengebiet sind. Daher sehen die schnellen Elektronen weniger Ladungsträger vor sich, und es ergibt sich in diesem Bereich eine höhere Stromdichte. Die schnellen Elektronen können auch ein raumladungsbedingtes Potentialminimum überwinden, während die langsameren Elektronen nur abgezogen werden, falls kein solches Minimum existiert. Daher erreicht die Kennlinie mit schnellen und langsamen Elektronen die Sättigung erst bei höheren Spannungen.
- Ein Abweichen vom  $U^{3/2}$ -Verlauf wird nicht nur durch unterschiedliche Startgeschwindigkeiten der Elektronen erreicht, sondern auch im gepulsten Betrieb, falls der zeitliche Verlauf des Laserimpulses von der Rechteck-Form abweicht ( $\longrightarrow$  Trapez-Form). In den ansteigenden und abfallenden Flanken des Laserprofils kann ein wesentlich höherer Prozentsatz der Ladungsträger das Diodengebiet überwinden als im Maximum des Pulses. Dieses Abweichen vom  $U^{3/2}$ -Verhalten erkennt man bei den Messungen vieler Autoren (siehe z.B. [57]). Ein exakter  $U^{3/2}$ -Verlauf kann, nach obigen Betrachtungen, also nur bei kontinuierlicher, monoenergetischer Emission erreicht werden, oder durch ein zeitliches Rechteck-Profil der Laserstrahlung.

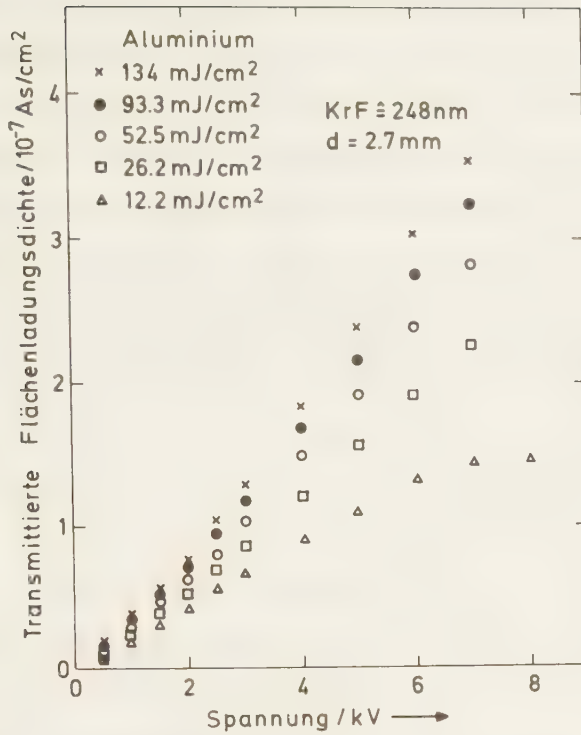


Abb. II.32: Bei verschiedenen Energiedichten gemessene Kennlinien für Aluminium

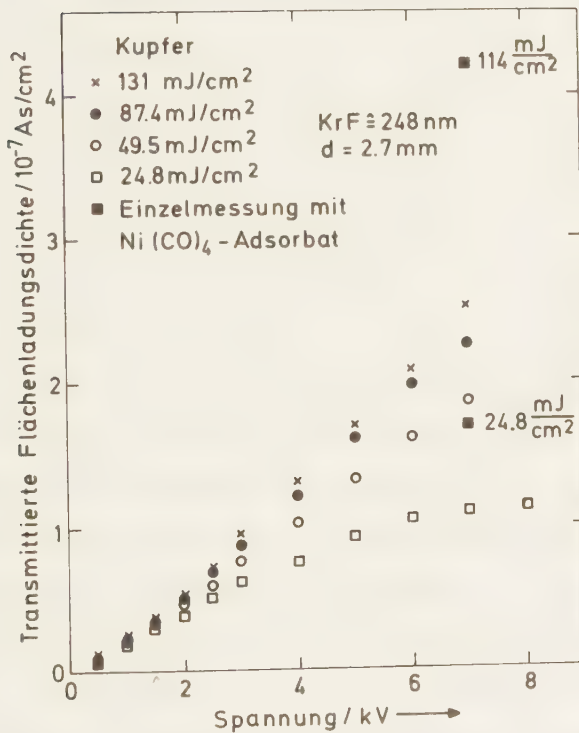


Abb. II.33: Bei verschiedenen Energiedichten gemessene Kennlinien für Kupfer

#### II.6.4. ANPASSUNG DES MODELLS AN DAS EXPERIMENT

Die Zeiten  $t_1, t_2, t_3$  wurden durch Aufnahme des stark abgeschwächten La-

serimpulses mit einer Photozelle bestimmt. Die Werte für  $v_{0,1}$  und  $v_{0,2}$  wurden durch Vergleich der berechneten Ergebnisse mit einer bei niedriger Energiedichte ( $12,2 \text{ mJ/cm}^2$ ) gemessenen Kennlinie bestimmt. Bei dieser Kennlinie war die direkte Bestimmung der Quantenausbeute  $\eta$  möglich ( $\eta = 5,95 \cdot 10^{-5}$ ), da der Sättigungsbereich erreicht wurde, d.h. alle Ladungsträger abgezogen werden konnten. Im Laufe dieser Anpassung wurde bei geringen Energie- und damit geringen Ladungsträgerdichten die Geschwindigkeit der Ladungspakete beim Erreichen der Anode mit der theoretischen Geschwindigkeit verglichen. Sie zeigte nur Abweichungen von weniger als 1 %.

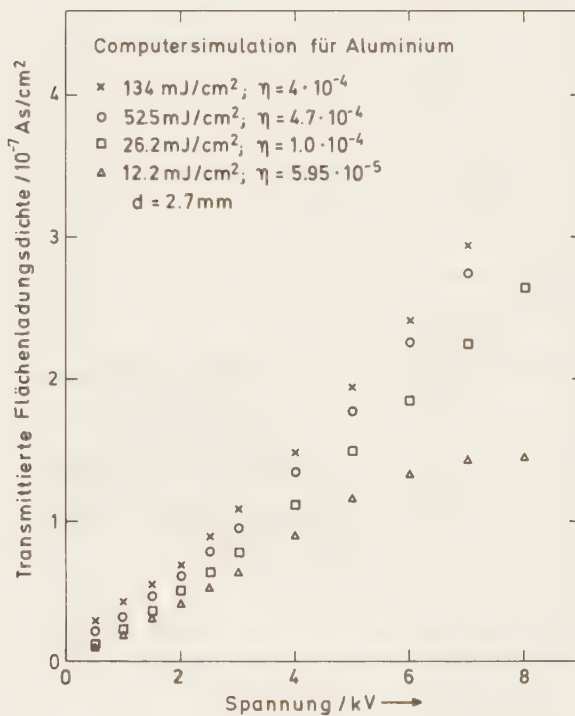


Abb. II.34: Ergebnisse der Computersimulation für den Fall des Aluminium; Parameter:  $d = 2,7 \text{ mm}$ ;  $\delta = 2$ ;  $1/4$  der Pakete mit  $v_0 = 6 \cdot 10^5 \text{ m/s}$

In Abb. II.32, II.33 sind gemessene Kennlinien von Aluminium- und Kupferoberflächen für verschiedene Energiedichten des KrF-Lasers gezeigt. Der Elektrodenabstand war in diesem Fall  $2,7 \text{ mm}$ . Abb. II.34 zeigt die entsprechenden Resultate der Computersimulation. Gezeigt sind die Kurve bei  $12,2 \text{ mJ/cm}^2$ , bei der die Anpassung vorgenommen wurde, sowie die Kennlinie für  $26,2 \text{ mJ/cm}^2$ , die für  $\eta = 1,0 \cdot 10^{-4}$  exakt mit der gemessenen Kennlinie übereinstimmt. Weiterhin die Kennlinie für  $52,5 \text{ mJ/cm}^2$ , die sich schon nicht mehr ganz exakt reproduzieren läßt. Man beobachtet bei geringen Spannungen ein etwas zu großes Signal und

bei hohen Spannungen ein etwas zu geringes Signal. Für  $\eta = 4,7 \cdot 10^{-4}$  erhielt man die beste Anpassung an die gemessene Kennlinie. Die simulierte Kennlinie für  $134 \text{ mJ/cm}^2$  weicht deutlich von der gemessenen Verteilung ab. Auch hier hat man beim bestmöglichen Fit ( $\eta = 4 \cdot 10^{-4}$ ) die stärksten Abweichungen bei sehr kleinen bzw. bei den höchsten Spannungen.

Die Ursache liegt in der begrenzten Anzahl der Ladungspakete (hier  $N = 3000$ ) bzw. der hohen Ladungsdichte der einzelnen Scheiben, die sich bei hohen Laserenergiedichten und hohen Quantenausbeuten zwangsläufig ergeben. (Bei höheren Energiedichten wurde auch mit  $N = 8000$  bzw.  $16000$  gerechnet.) Im Grenzfall  $N = 1$  hätte man nur ein Ladungspaket, das daher das Diodengebiet überwinden kann, ohne von anderen Paketen behindert zu werden. In diesem Fall hätte man eine Transmission von 100 % unabhängig von Ladung und Spannung. Das beobachtete Ansteigen der Kennlinie bei geringen Spannungen ist daher ein sicheres Zeichen für eine zu gering gewählte Anzahl von Ladungspaketen. Daher ist in diesem Fall das ermittelte  $\eta$  auch eher als eine untere Grenze zu betrachten, denn in Bereichen höherer Spannung müsste die Kennlinie ja noch durch Erhöhen von  $\eta$  angehoben werden.

Die benötigte Rechenzeit (bei  $N = 3000$ ) lag bei Benutzung der Cray I mit Parallelprozessor zwischen 5 und 10 s CPU-Zeit für eine Kennlinie. D.h. es besteht die Möglichkeit, falls eine größere Genauigkeit bei hohen Energiedichten gewünscht wird, die Anzahl der Ladungspakete etwa um den Faktor 5 und damit die Rechenzeit ca. um den Faktor 125 zu erhöhen. (Die Rechenzeit geht natürlich nur  $\sim N^3$ , wenn nahezu alle Ladungsträger das Diodengebiet überwinden. Berechnet man den Ladungstransport unter extremen Raumladungsbedingungen, bei denen die Mehrzahl der Ladungspakete in die Kathode zurückgedrängt werden, so steigt die Rechenzeit weniger stark mit der Teilchenzahl an.)

Die allgemeine Vorgehensweise wäre die, daß man, wie beschrieben, eine Anpassung für eine Kennlinie geringer Energiedichte vornimmt. Mit den so gewonnenen Parametern werden dann Scharen von Kennlinien mit steigendem  $\eta \cdot E_L$  ausgerechnet. Für eine gemessene Kennlinie sucht man dann aus der berechneten Kennlinienschar den passenden Parameter  $\eta \cdot E_L$  und kann so bei bekannter Energiedichte des Lasers das gesuchte  $\eta$  berechnen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es mit dem beschriebenen Verfahren möglich ist, durch Anpassen eines Computermodells aus dem Verlauf der Kennlinie im Anlauf- bzw. Arbeitsbereich den Sättigungswert zu berechnen. Das bedeutet eine Erweiterung des Bereichs, in dem Quantenausbeuten für die Photoelektronenemission gemessen werden können, um eine Größenordnung und (je nach Rechnerkapazität) mehr. Das Modell läßt sich aber auch auf andere Systeme anwenden, in denen gepulster, raumladungsbeeinflußter Ladungstransport bestimmend ist. Zur Zeit findet dieses Gebiet besonderes Interesse, da mehrere Gruppen versuchen, mit lasergetriebenen Photokathoden komprimierte Ladungspakete für Freie-Elektronen Laser zu erzeugen [63, 64, 65]. Ein allgemeines Interesse besteht natürlich auch an Elektronenquellen mit hoher Emission z.B. für die Elektronenmikroskopie [66].

Durch die Berechnung der Kennlinien wurde gezeigt, daß beim Aluminium bei Erhöhung der Laserenergiedichte ein deutliches Ansteigen der Quantenausbeute vom Literaturwert  $\eta = 1 \cdot 10^{-5}$  bis auf  $\eta = 5 \cdot 10^{-4}$  und höher beobachtet werden kann.

## II.7. DER EFFEKT VON ADSORBATSCHICHTEN AUF DIE PHOTOEMISSION

Adsorbatschichten haben einen entscheidenden Einfluß auf Emissionsprozesse. Sie verändern je nach Beschaffenheit die elektronische Struktur der Oberfläche und damit auch die Beschaffenheit der Barriere, die die Elektronen passieren müssen, um den Festkörper zu verlassen. Bei der Annäherung von Atomen oder Molekülen an eine Festkörperoberfläche verbreitern sich deren Zustände und gleichzeitig kann eine Verschiebung der Zustände beobachtet werden [67]. Je nach Lage der besetzten und unbesetzten Zustände im Festkörper und im Adsorbat kommt es zu einem Austausch von Elektronen vom Festkörper zum Adsorbat oder umgekehrt [68]. (Die im Zuge der Umverteilung der Elektronen frei werdenden Oberflächenzustände können durch inverse Photoemission [69] nachgewiesen werden. Siehe auch [70].) Die Folge ist die Ausbildung einer mikroskopischen Dipolschicht auf der Oberfläche, die ähnlich wie ein makroskopisches Feld die Emissionsprozesse beeinflußt.

Für einfache Abschätzungen genügt es, die Elektronegativität von Substrat und Adsorbat zu betrachten. Zeigt das Adsorbat höhere Elektronegativität als

das Substrat, so wird es verstärkt Elektronen aus dem Festkörper zur Oberfläche ziehen. Die Dipolschicht hat also in diesem Fall die negative Ladung nach außen gerichtet.

Ein energiereiches Elektron, welches im Emissionsprozeß die Oberflächenbarriere passiert, muß zusätzliche Energie aufbringen, um gegen diese negative Ladung anzulaufen, d.h. die Emission wird behindert bzw. reduziert. Diesen Effekt beobachtet man, wenn Photokathoden mit dem elektronegativen Sauerstoff ( $e_n = 3,5$ ) in Kontakt kommen. Man spricht vom "Vergiften" der Kathode durch den Sauerstoff.

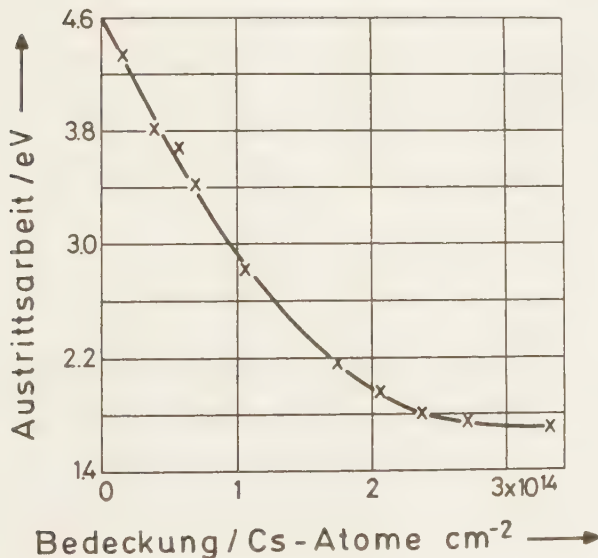


Abb. II.35: Der Effekt von Cs-Adsorbaten auf Wolfram für die Austrittsarbeit [71]

Umgekehrt wird eine Photokathode "formiert", indem sie mit Materialien geringer Elektronegativität z.B. Cäsium ( $e_n = 0,7$ ) bedeckt wird. Dadurch wird die Austrittsarbeit gesenkt (siehe Abb. II.35) und der Emissionsstrom erhöht. Es gibt eine optimale Bedeckung [72, 21], die im Bereich knapp unter einer Monolage liegt [25].

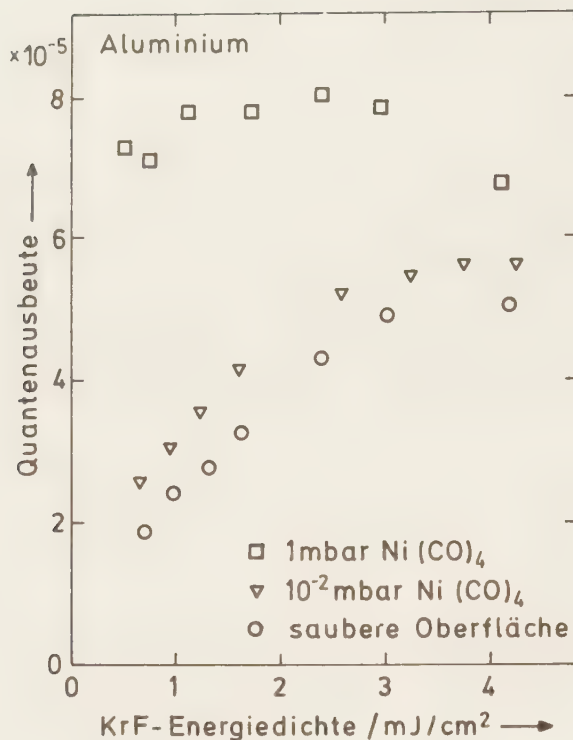


Abb. II.36: Quantenausbeuten bei verschiedenen Bedeckungen mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

### II.7.1. MESSUNGEN MIT $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -ADSORBATSCHICHTEN

Es wurden verschiedene Messungen durchgeführt, bei denen sowohl mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Adsorbatschichten bei evakuierter Zelle gearbeitet wurde, als auch mit unterschiedlichen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Partialdrücken während der Messung in der Zelle. Z.T. wurde auch mit einer kühlbaren Oberflächenhalterung gearbeitet, um die Adsorbatschichten zu verstärken.

Man muß bzgl. der Energiedichte zwei Bereiche mit völlig unterschiedlichem Verhalten unterscheiden. Bei geringen Energiedichten des Lasers beobachtet man ähnliches Verhalten wie bei unbehandelten Oberflächen, nur die Quantenausbeute steigt mit der Bedeckung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Die Abb. II.36 zeigt Ergebnisse einer Meßreihe bei der verschiedene  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Drücke eingestellt wurden und jeweils 5 Minuten beibehalten wurden. Es sind die Messungen für  $10^{-2}$  und 1 mbar dargestellt. Bei geringer Adsorbatbedeckung steigt die Quantenausbeute nur gering an, verglichen mit der Quantenausbeute der unbehandelten Oberfläche. Das zeitliche Verhalten ist identisch. Bei 1 mbar hingegen beobachtet man einen deutlichen Anstieg auf in etwa den fünffachen Wert (bei  $\approx 0,5 \text{ mJ/cm}^2$ ). Bei der gerin-

gen Bedeckung und der unbehandelten Oberfläche erkennt man einen Anstieg der Quantenausbeute zu höheren Energiedichten hin. Das ist die direkte Folge des bereits erwähnten nichtlinearen Anstiegs der Photoelektronenemission, denn nur im linearen Fall wäre die Quantenausbeute konstant, im nichtlinearen Fall steigt auch die Quantenausbeute. Bei höheren Energiedichten ( $\approx 4 \text{ mJ/cm}^2$ ) machen sich Raumladungseinflüsse bemerkbar, so daß die Quantenausbeute in eine Sättigung zu gehen scheint. Bei der Meßkurve mit 1 mbar  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist die Quantenausbeute soweit angestiegen, daß bereits bei geringen Energiedichten Raumladungseffekte auftreten. Daher steigt in diesem Fall die formal berechnete Quantenausbeute nicht weiter an, sondern fällt bei höheren Energiedichten sogar (scheinbar) wieder ab, da hier die Anzahl der über das Raumladungsgebiet abgezogenen Elektronen weniger stark ansteigt als die Zahl der auf die Oberfläche auftreffenden Photonen. Daher ist der beobachtete Anstieg der Elektronenemission um den Faktor 5 eine untere Grenze, d.h. die bei 1 mbar  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auf die Aluminium-Oberfläche aufgebraachte Adsorbatschicht steigert die Quantenausbeute mindestens um den Faktor 5.

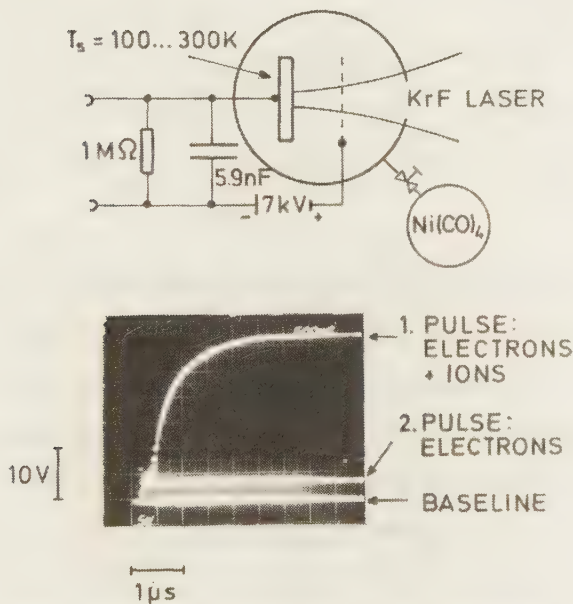


Abb. II.37: Ionen-signal einer mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bedeckten Oberfläche bei höheren Energiedichten ( $\approx 30 \text{ mJ/cm}^2$ )

Bei diesen Messungen mit geringer Energiedichte ändert sich das Photoelektronensignal nur in der Amplitude, aber nicht im Zeitverhalten. Bei fokussier-

tem Laserstrahl und sich daraus ergebenden Energiedichten von  $30 \text{ mJ/cm}^2$  und höher beobachtet man beim ersten Schuß auf eine Adsorbat-bedeckte Oberfläche völlig anderes Verhalten (siehe Abb. II.37). Das integrierte Elektronensignal steigt zunächst innerhalb der Zeitdauer des Laserpulses bis auf ein erstes Plateau an. Von dort steigt es (ca.  $400 \text{ ns}$  nach dem Laserimpuls) auf einer wesentlich langsameren Zeitskala bis auf ein zweites, deutlich höheres Plateau an. Aufgrund der zeitlichen Entwicklung ist klar, daß der erste, schnelle Anteil am Signal von Photoelektronen herrührt, während der zweite, langsame Teil von schweren Ladungsträgern (Ionen) bewirkt wird. Beim zweiten und allen weiteren Schüssen fehlt dieser langsame Anteil und man beobachtet nur den schnellen aber, wesentlich geringeren Beitrag der Elektronen zum Signal. Richtet man den Laser auf eine andere, bisher unbeleuchtete Stelle der Oberfläche, so beobachtet man auch hier im ersten Schuß das hohe Ionensignal, d.h. durch die Laserstrahlung wird das Adsorbat desorbiert (siehe z.B. [73, 74]). Veröffentlichte Ergebnisse, wonach bei  $30 \text{ mJ/cm}^2$  eines KrF-Lasers bereits Aluminium Ionen von der Oberfläche abgelöst werden [75], konnten bei den hier beschriebenen Experimenten nicht bestätigt werden. Das in Abb. II.37 gezeigte Signal wurde mit einer Aluminium-Oberfläche und einer Einwirkung von  $10 \mu\text{bar}$   $\text{Ni}(\text{CO})_4$  während  $60 \text{ s}$  gewonnen. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch mit einer Kupfer-Oberfläche erzielt. (Allerdings zeigte sich hier bei ersten Messungen ein nicht so deutlicher Rückgang des Signals im zweiten Schuß. Das könnte auf eine höhere Beweglichkeit der  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküle auf der Kupfer-Oberfläche hinweisen [73].)

In weiteren Versuchen zeigte sich, daß die Höhe des Ionensignals (nicht des Elektronensignals) von der Bedeckung der Oberfläche bzw. vom Produkt  $\text{Druck} \cdot \text{Zeit}$  abhängig ist. Halbiert man den Partialdruck des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und läßt ihn doppelt so lang auf die Oberfläche einwirken, so ergeben sich identische Signale. In einem weiten Bereich ist also das Signal proportional zum Produkt  $\text{Druck} \cdot \text{Zeit}$ . Das hat eine wichtige Konsequenz für LCVD-Prozesse mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Hier wurde typischerweise mit  $1 \text{ mbar}$  und  $10 \text{ Hz}$  Repetitionsrate gearbeitet, so daß sich zwischen zwei Schüssen bereits wieder ein genügend starkes  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Adsorbat bilden kann, welches dann beim nächsten Laserimpuls ein Ionensignal liefert. D.h. bei LCVD-Prozessen sind nicht nur Photoelektronen zu berücksichtigen, sondern auch vom Laser erzeugte Ionen.

Mehrere Gründe sprechen dafür, daß die beobachteten Veränderungen der Oberfläche nicht durch rein physisorbierte Schichten zustande kommen. Die mittlere Verweildauer  $\tau$  der Moleküle auf der Oberfläche kann beschrieben werden durch [76]

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left\{\frac{E_A}{kT}\right\} , \quad (II.83)$$

wobei für physisorbierte Schichten  $E_A$  der Verdampfungsenthalpie entspricht. Diese beträgt für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$   $7,22 \text{ kcal/mol}$  [77] oder  $0,313 \text{ eV}$ . Der Vorfaktor  $\tau_0$  liegt zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-13} \text{ s}$ . Bei Raumtemperatur ergibt sich daher eine Verweildauer von  $\tau = 2,7 \cdot 10^{-7} \dots 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ . Bei physisorbierten Schichten wird sich schon kurz nach der Zeitdauer  $\tau$  ein Gleichgewicht bzgl. der Adsorbat-schicht einstellen. Diese Bedeckung der Oberfläche  $\Theta_{\text{Ads}}$  ist gleich der Stoßrate  $\Gamma$  multipliziert mit der Verweildauer:  $\Theta_{\text{Ads}} = \Gamma \cdot \tau$ .

Die Experimente zeigen reproduzierbar, daß die Ionensignale sich mit der Verweildauer des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in der Zelle ändern, wobei die Verweildauern zwischen 10 s und 5 Minuten liegen. Auf dieser Zeitskala ändern sich physisorbierte Schichten nicht mehr. Außerdem würden physisorbierte Schichten nach dem Abpumpen mit der oben angegebenen Zeitkonstante die Oberfläche verlassen, so daß sie die eigentliche Messung, die typischerweise innerhalb von 2 Minuten nach dem Abpumpen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  stattfand, nicht mehr beeinflussen würden. Man kann also davon ausgehen, daß die beobachteten Änderungen der Oberflächeneigenschaften durch chemisorbiertes  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  oder chemisorbierte Fragmente bewirkt werden.

Die Variation der angelegten Hochspannung (in Abb. II.37:  $7 \text{ kV}$ ) zeigt, daß das Ionensignal raumladungsbegrenzt ist. Daher läßt sich auch aus dem Signalverlauf nicht eindeutig die Masse der Ionen bestimmen. Treten keine Raumladungseffekte auf und ist die freie Weglänge der Ionen größer als der Abstand von der Kathode zur Anode, so erwartet man einen quadratischen Anstieg des Signals ( $\sim t^2 \text{ s.u.}$ ). Ist die freie Weglänge kleiner, so erwartet man einen linearen Anstieg ("Diffusionsbereich"). Im raumladungsbegrenzten Fall wird zunächst ein quadratischer Anstieg bis zur Raumladungssättigung beobachtet, der dann wegen der durch die Raumladungsbedingung gegebenen maximalen Stromdichte in einen linearen Anstieg übergeht. Mit dem Verschwinden der Ladungsträger nimmt dann auch die Stromdichte ab, und der lineare Anstieg geht in das Plateau über, wel-

ches proportional zur Ladung ist, die über das Diodengebiet geflossen ist. Die beobachteten Signale stimmen recht gut mit diesen Überlegungen überein.

Eine sehr grobe Abschätzung der Masse kann daher nur aus dem anfänglichen quadratischen Signalanstieg gewonnen werden. Das elektrische Feld übt auf die Ladung  $q$  eine Kraft  $F$  aus, die die Masse beschleunigt.

$$F = ma = qE \implies a = \frac{q}{m} \frac{U}{d} \quad (II.84)$$

Die Ionen führen also eine beschleunigte Bewegung aus, wobei der zurückgelegte Weg  $s = \frac{1}{2}at^2$  mit dem Quadrat der Flugzeit anwächst. Da mit Hilfe des Meßkondensators über den Strom und damit über die Verschiebung von Ladungsträgern integriert wird, sieht man im ungestörten Meßsignal einen quadratischen Anstieg. Formal erhält man dieses Ergebniss wie folgt:

$$U_M(t) = \frac{Q(t)}{C_M} = \frac{1}{C_M} \int_0^t I(t') dt' = \frac{A}{C_M} \int_0^t j(t') dt' \quad (II.85)$$

Mit  $j = nev$  und  $v = at$  erhält man

$$\begin{aligned} U_M(t) &= \frac{A}{C_M} nea \int_0^t t' dt' = \frac{A}{C_M} nea \frac{t^2}{2} \\ &= \frac{A}{C_M} ne \frac{e}{m} \frac{U}{d} \frac{t^2}{2} = \frac{Ane^2 U}{2C_M md} t^2 . \end{aligned} \quad (II.86)$$

D.h. die Spannung  $U_M$  am Meßkondensator  $C_M$  steigt  $\sim t^2$  an, solange die Ladungsträger noch nicht die Gegenelektrode erreicht haben.

Aus (II.84) ergibt sich mit  $a = 2s/t^2$

$$m = \frac{qU}{2d^2} t_{transit}^2 , \quad (II.87)$$

wobei  $t_{transit}$  die Zeit ist, die die Ionen benötigen, um die Strecke  $s = d$  von der Kathode zur Anode zurückzulegen. Diese Zeit läßt sich aus Abb. II.37 jedoch nicht direkt ablesen, wie bereits angedeutet wurde. Wir nehmen daher eine Extrapolation des quadratischen Anstiegs zu Beginn des Signals bis auf den Sättigungswert als Transitzeit. Diese dürfte im Bereich zwischen 200 ns und 500 ns liegen. Daraus ergeben sich nach (II.87) zwischen  $2 \cdot 10^2$  und  $1 \cdot 10^4$  atomare Masseneinheiten

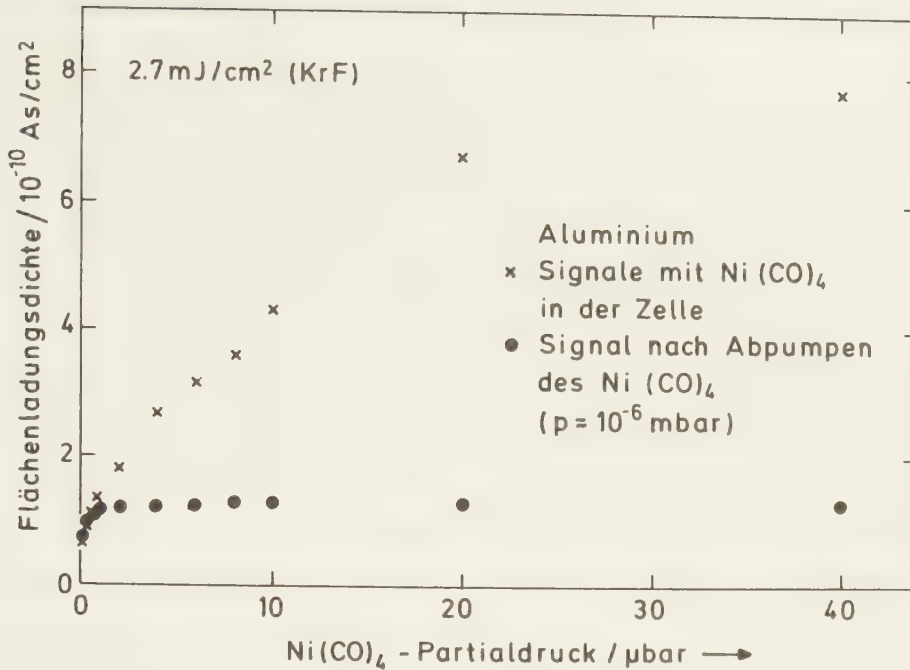


Abb. II.38: Ionensignale bei unterschiedlichen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Drücken in der Zelle und Elektronensignale nach Abpumpen des jeweiligen Drucks

(amu). Die mittlere Masse des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  liegt bei 171 amu. D.h. die geladenen Teilchen könnten aus mehreren  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  Molekülen bestehen.

Pumpt man das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nicht (wie in den oben beschriebenen Versuchen) ab, sondern richtet den Laser durch das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auf die Oberfläche, so beobachtet man auch bei geringeren Energiedichten Ionensignale. Abb. II.38 zeigt eine Meßreihe mit einer auf eine Aluminium-Oberfläche gerichteten Laserenergie von  $2,7 \text{ mJ/cm}^2$  (KrF) bei verschiedenen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Drücken. Die untere Kurve zeigt das Signal nach Evakuieren der Zelle, nachdem vorher die Messung mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  beim entsprechenden Druck durchgeführt wurde. Im Gegensatz zu den Experimenten mit höherer Energiedichte sieht man nach Abpumpen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  kein Ionensignal. Das deutliche Plateau bei dieser Messung ist durch Raumladungsbegrenzung bedingt. Man erkennt jedoch einen deutlichen Anstieg bei geringen Drücken, der wiederum bestätigt, daß kurzzeitiger Kontakt der Oberfläche mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  die Quantenausbeute deutlich erhöht. Bei der oberen Kurve, dem mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in der Zelle gemessenen Ionensignal, sieht man kein Plateau aufgrund

der Raumladung, sondern einen stetigen Anstieg des Signals mit wachsendem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Druck. Die maximale Ladungsdichte liegt hier deutlich über der beim Elektronensignal, da die Ionen aufgrund der hohen Masse auf einer wesentlich langsameren Zeitskala abgezogen werden. Somit sieht man beim Ionensignal nicht den gleichen Einfluß von Raumladungseffekten wie beim Elektronensignal. Zusätzlich werden auch Ionen durch direkte Photoionisation in der Gasphase erzeugt. Metev [18] gibt für  $2,7 \text{ mJ/cm}^2$  des KrF-Lasers eine Ionenausbeute von  $2 \cdot 10^{-5}$  an. Bei einem bestrahlten Volumen von ca.  $0,2 \text{ cm}^3$  und  $10 \text{ }\mu\text{bar}$   $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ergibt sich damit eine zusätzliche Flächenladungsdichte von  $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ As/cm}^2$ . Auch der lineare Anstieg des Ionensignals mit dem Druck zeigt, daß ein wesentlicher Anteil am Signal aus Gasphasenprozessen herrührt.

### II.7.2. MESSUNGEN MIT $\text{SF}_6$

Es wurden auch einige Experimente mit  $\text{SF}_6$  gemacht, die zeigen sollten, ob ein Gas mit hoher Elektronenaffinität die Photoelektronen einfangen und somit stabilisieren kann, damit sie wegen der dadurch erhöhten Masse nicht durch Raumladungseffekte wieder in die Kathode zurückgedrängt werden. Die so stabilisierten Ladungsträger könnten dann auf einer langsameren Zeitskala über das Diodengebiet abgezogen werden.  $\text{SF}_6$  hat für langsame Elektronen Einfangquerschnitte bis zu  $10^{-13} \text{ cm}^2$  (siehe z.B. [78] und dort angegebene Referenzen).

Es zeigt sich, daß der oben beschriebene Einfluß von Adsorbatschichten hoher Elektronenaffinität so drastisch ist, daß die Emissionseigenschaften einer Aluminium-Oberfläche völlig verändert werden.  $10 \text{ }\mu\text{bar}$   $\text{SF}_6$ , für ca. 1 Minute in der Zelle belassen, reduziert die Emission einer Aluminium-Oberfläche um den Faktor 5 auf 20 %. Läßt man das  $\text{SF}_6$  während des Laserimpulses in der Zelle, so wird eine solche Reduzierung bereits durch  $1 \text{ }\mu\text{bar}$   $\text{SF}_6$  erreicht.  $100 \text{ }\mu\text{bar}$   $\text{SF}_6$ , während weniger Laserimpulse in der Zelle, reduzieren die Emission nachhaltig auf 1/35. Auch nach 24-stündigem Evakuieren der Zelle bleibt die Emission bei den niedrigen Werten.

Benutzt man also  $\text{SF}_6$  oder ein anderes elektronegatives Gas als "Fänger" für die Elektronen, so bildet sich eine elektrische Dipolschicht auf der Oberfläche, die die Elektronenemission drastisch und nachhaltig verringert, so daß in vielen Fällen der Bereich der Raumladungssättigung gar nicht mehr erreicht wird.

### III. PHOTO- UND THERMOIONISATION VON AEROSOLEN

Kleine Teilchen im Durchmesser zwischen  $1\text{ nm}$  und  $1\text{ }\mu\text{m}$ , die in einem Gasvolumen verteilt sind, sinken nicht ab, sondern werden durch die Brown'sche Molekularbewegung und die Viskosität des Trärgases im Gasraum gehalten. Man bezeichnet sie als Aerosole. Die schwebenden festen oder flüssigen Partikel müssen einerseits so groß sein, daß sie ihre typischen Materialeigenschaften zeigen und sich nicht mit dem Gas mischen. Andererseits dürfen sie nicht zu groß sein, da sonst die Molekularbewegung den Effekt der Schwerkraft nicht mehr ausgleichen kann und die Teilchen absinken. Durch diese beiden Randbedingungen ist der oben angegebene Größenbereich der Aerosole gekennzeichnet. Er entspricht in etwa  $10^3$  bis zu  $10^{18}$  Atomen pro Aerosolpartikel, so daß man den (festen) Aerosolen bereits Festkörper-Eigenschaften zuordnen kann.

Damit ergeben sich einige interessante Aspekte.

Zum einen hat man eine große relative Oberfläche, die jedoch mikroskopisch fein verteilt ist. Wie an makroskopischen Oberflächen können auch hier optische Emissionsprozesse beobachtet werden, die aber anderen Randbedingungen unterliegen, da deponierte Energie und auch Gegenladung sich nur in einem sehr begrenzten Volumen verteilen können (s.u.).

Zum zweiten können die durch einen Photoemissionsprozeß aufgeladenen Partikel durch elektrostatische Felder beschleunigt werden und so an einer bestimmten Stelle abgeschieden werden. Ist dabei in einer Mischung aus verschiedenen Aerosolen die Aufladung selektiv, so ist auch eine gezielte Deposition eines bestimmten Partikelanteils aus einer Aerosol-Mischung möglich. Unabhängig von der Abscheidung besteht natürlich auch die Möglichkeit, einzelne Teilchen aus dem Trärgas zu entfernen, also eine Filtration im *sub $\mu\text{m}$* -Bereich zu betreiben.

Im folgenden werden kurz die wichtigsten Verfahren zur Aufladung von Partikeln vorgestellt und einige Anwendungen angedeutet. Danach werden eigene Experimente beschrieben, bei denen erstmalig eine Aufladung von verschiedenen Aerosolen mit gepulsten Lasern im Sichtbaren und UV erreicht wurde. Ein einfaches Modell, in dem der Aufheizung durch den Laser mehrere Kühlterme gegenüberstehen, kann die Messungen am Kohlenstoff-Aerosol qualitativ bzw. halbquantitativ beschreiben.

### III.1. EMISSIONS- UND AUFLADEPROZESSE AN AEROSOLEN

Kleine Teilchen spielen bei natürlichen und technischen Prozessen eine wichtige, jedoch nicht immer erwünschte Rolle. Während die Aufbringung von Funktionsschichten, wie bei der Fertigung von Lichtwellenleitern [79], bei Xerox-Prozessen [80] oder der Bildung halbleitender Schichten in der Chip-Produktion [81], gezielt über die aerosolförmige Ausbringung der Materialien vorgenommen wird, hat die Technik heute aber auch vielfach das Problem, unerwünschte Partikelemissionen zu verhindern. Hier reicht das Problemfeld von der Entstaubung von Kraftwerken über Dieselmotortiltration bis hin zur Reduzierung der Partikelkonzentration in Reinstraumbereichen. Bei allen genannten Aufgaben müssen die Partikel durch gerichtete Krafteinwirkung in ihren Trajektorien manipuliert werden. Bei größeren Partikeln kann gemeinhin mit Trägheitskräften und elektrostatischer Anziehung eine Richtungsänderung erzielt werden. Für Submikrometerpartikel kann die Viskosität des Trärgases und die den Teilchen eigene Brown'sche Molekularbewegung für eine gezielte Deposition bzw. eine wirtschaftliche und rasche Abscheidung ausschließlich durch elektrische Kräfte überwunden werden. Voraussetzung für eine effektive Entfernung von Schwebeteilchen aus einem Aerosol durch Elektrofilter oder eine elektrostatisch bewirkte Richtungsänderung von Partikeltrajektorien bei Beschichtungsverfahren ist damit eine effektive elektrische Aufladung, der im Trärgas suspendierten Schwebeteilchen.

Hierzu hat man bisher im Wesentlichen folgende Verfahren zur Verfügung:

- unipolare Aufladung
- bipolare Aufladung
- Thermoionisation
- Verschiebungspolarisation
- Chemoionisation
- Triboelektrische Aufladung bzw. Kontaktpotentialelektrifizierung
- Exoelektronenemission
- Photoelektronenemission

Verfahren, die mit unipolarer [82] oder bipolarer [83] Aufladung von Schwebeteilchen arbeiten, sind seit langem in Gebrauch. Sie haben jedoch den Nach-

teil, daß die aufzuladenden Teilchen in die Nähe einer Koronaentladung bzw. einer die Trägergasmoleküle ionisierenden radioaktiven Quelle gebracht werden müssen. Ferner ist das Aufladevermögen dieser Verfahren bei sehr kleinen Partikeln ( $< 30 \text{ nm}$ ) nicht sehr effizient.

Thermoionisation von Partikeln [84] ist in der bislang bekannten Weise, ebenso wie die Chemoionisation [85], wegen der dabei nötigen hohen Temperaturen unwirtschaftlich. Die dabei entstehenden sekundären Aerosolemissionen, z.B. aus Pyrolyse- oder Verbrennungsprozessen, schränken die technische Anwendung ebenfalls stark ein.

Elektrische Aufladung kleiner Teilchen durch Verschiebungspolarisation ist nur dann effektiv zu bewerkstelligen, wenn die Teilchen unregelmäßig geformt sind und hohe inhomogene elektrische Felder angewendet werden können. Diese können ihrerseits Anlaß zu unerwünschten Sekundärprozessen (z.B. Ozon-,  $\text{NO}_x$ - und  $\text{HNO}_3$ -Bildung [86]) geben. Darüberhinaus ist über diesen Auflademechanismus wenig bekannt.

Triboelektrische Aufladung [87] oder Kontaktelektrifizierung [88] von Partikeln ist bisher nur bei größeren Teilchen ( $> 1 \mu\text{m}$ ) effizient möglich. Die elektrisch aufzuladenden Teilchen müssen ferner zuerst mit einer geeigneten Rezeptorfläche in Kontakt gebracht und anschließend wieder von dieser entfernt werden. Wegen der meist undefinierten Partikeleigenschaften, wie Oberflächenwiderstand, relative Feuchte, van der Waal'sche Kräfte und dergleichen bereitet eine gezielte Durchführung dieses Prozesses außerordentliche Schwierigkeiten.

Photo- oder thermisch induzierte Exoelektronenemission [49] ist bislang an Partikeln noch nicht untersucht worden. Dabei entsteht die elektrische Aufladung durch Reibung von internen Kristallflächen bzw. plastische Deformation des Materials. Eine technische Nutzung scheidet wohl wegen der geringen Quantenausbeute aus (z.B. Emission von  $10^8$  Elektronen pro  $\text{cm}^2$  in 24 Stunden [49]; bzw. Ströme von 10 Elektronen pro Minute). Hinzu kommt, daß die Emission von Exoelektronen ein statistischer Prozeß ist, der mit fast beliebiger Zeitverzögerung nach der eigentlichen Anregung erfolgen kann. Mit dem von Robertson [49] angegebenen Wert von  $10^8 \text{ e}^-/\text{cm}^2$  in 24 h ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit von ca. 1:1000 dafür, daß ein Partikel von  $100 \text{ nm}$  Durchmesser innerhalb einer Stunde

ein Elektron emittiert.

Wie bei makroskopischen Oberflächen ist auch an Aerosol-Oberflächen Emission von Photoelektronen möglich. Die daraus resultierende Aufladung [89] ist besonders bei Teilchen im Submikrometerbereich wirkungsvoll, weil ein Teilchen bei hoher Photonendichte rein statistisch leicht getroffen werden kann. Darüber hinaus ist die Wahrscheinlichkeit recht gering, daß ein einmal emittiertes Photoelektron zu dem positiv geladenen Teilchen zurückdiffundiert (s.u.). Bei der unipolaren bzw. bipolaren Aufladung dagegen handelt es sich um einen diffusionsbedingten Anlagerungsprozeß von Ladungsträgern wie Elektronen oder Gasionen, die im letzteren Fall noch einen kleinen Diffusionskoeffizienten ( $< 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) besitzen.

Ein neues Problem ergibt sich, wenn Teilchen mit einer hohen Austrittsarbeit von über  $6 \text{ eV}$  aufgeladen werden sollen. Zu dieser Klasse gehören die meisten anorganischen und organischen Stoffe. In diesem Fall müssen die Partikel mit einem die Austrittsarbeit erniedrigenden Material beschichtet werden [90], oder man verwendet Licht entsprechend hoher Quantenenergie. Dieses Vorgehen ist jedoch neben der Verfügbarkeit passender Strahlungsquellen problematisch. Zwar kann auf der einen Seite eine hohe Aufladeeffizienz proportional zu  $(h\nu - \Phi)^{2-3}$  [25] beim Überschreiten der Schwellenenergie erzielt werden, doch ist dabei die Bildung unerwünschter neuer Submikrometerteilchen häufig nicht zu vermeiden. Diese entstehen durch die Auslösung photolytischer Prozesse über Radikalreaktionen aus Spurenbestandteilen des Trärgases. So ist die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiger Luft bei UV-Belichtung [91], oder die Ozonbildung aus Sauerstoff (siehe z.B. [92]) wohl bekannt.

Die geschilderten Nachteile vermeidet man, indem man die für den Emissionsprozeß nötige Energie nicht durch ein Photon kurzer Wellenlänge überträgt, sondern durch mehrere Photonen im Sichtbaren. Derartige Multiphotonenprozesse sind für makroskopische Oberflächen [93] und auch für laserinduzierte Gasphasenreaktionen [94] bestens bekannt.

Bei den durchgeführten Experimenten wurde gepulste Laserstrahlung verschiedener Wellenlänge zur Aufladung von Aerosolpartikeln benutzt. Daher gibt es bei der Interpretation der Ergebnisse grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

- 1-Photonen-Prozeß ("normale" Photoemission);  $h\nu \geq \Phi$

- nichtlinearer n-Photonen-Prozeß  $n h \nu \geq \Phi$
- thermische Emission nach Absorption von n Photonen

Die verschiedenen Prozesse können aber aufgrund von Wellenlängen- und Intensitätsabhängigkeit unterschieden werden (s.u.).

### III.2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

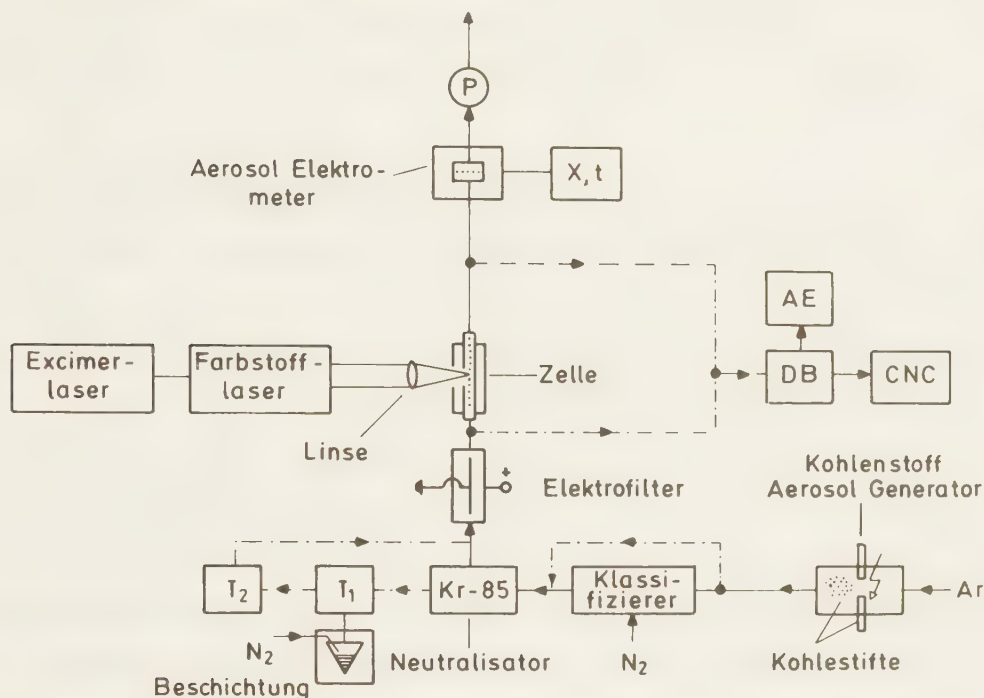


Abb. III.1: Prinzipielle Anordnung der Komponenten mit verschiedenen Möglichkeiten der Aerosolführung (AE: Aerosolelektrometer, DB: Diffusionsbatterie, CNC: Kondensationskernzähler, P: Pumpe)

Der experimentelle Aufbau besteht im Wesentlichen aus Aerosolerzeugung, Laser, Emissionszelle und Aerosolelektrometer bzw. Kondensationskernzähler. Die Anordnung der einzelnen Komponenten und die verschiedenen Möglichkeiten der Führung und Modifizierung des Aerosolstroms sind in Abb. III.1 dargestellt.

Die Kohlenstoffteilchen werden durch Abfunken von spektralreinen Kohleelektroden in Argon als Trägergas erzeugt (siehe [95]). Durch das Plasma zwischen den Kohleelektroden verdampft der Kohlenstoff und rekondensiert anschließend zu

Partikeln verschiedener Größe. In einem elektrostatischen Klassifizierer [96] kann aus diesem polydispersen Aerosol eine bestimmte Partikelgröße ausgewählt und zur weiteren Verwendung abgetrennt werden. Dabei durchströmt das Aerosol ein zylindrisches Rohr, wobei alle geladenen Teilchen im statischen elektrischen Feld zur mittig angebrachten Zentralelektrode hin beschleunigt werden. Durch eine geeignete Kombination von Strömungsgeschwindigkeit und elektrischer Feldstärke wird eine ganz bestimmte Teilchengröße ausgewählt, wobei die elektrische Mobilität der Teilchen und die Viskosität des Trägergases die entscheidende Rolle spielen.

Die im Argonstrom suspendierten mono- bzw. polydispersen Teilchen wurden in einem Kr-85-Neutralisator (10 *mCi*) in ein Boltzmann-Ladungsgleichgewicht [97] gebracht, wobei nach Verlassen des Neutralisators die meisten Teilchen ungeladen sind. Evtl. noch vorhandene geladene Teilchen werden durch einen Elektrofilter aus dem Aerosolstrom entfernt.

Wahlweise wurde eine Beschichtungsvorrichtung durchlaufen, in der die Partikel einem über die Temperatur eingestellten Coronen-Dampfdruck ausgesetzt wurden. In der nachfolgenden Kühlstrecke tritt, je nach Übersättigung mit Coronen, eine mehr oder weniger starke Submonolagenbedeckung der graphitischen Bereiche der Kohlenstoffteilchen auf. Die verwendeten Partialdrücke von Coronen wurden zwischen  $1.7 \cdot 10^{-14} \text{ atm}$  und  $7.6 \cdot 10^{-11} \text{ atm}$  variiert. Da die Verweilzeit im Mischbereich bei den gegebenen Strömungsbedingungen kleiner als 5 s war, ergab sich mit  $\Gamma = \frac{1}{4}cn\Delta t$  eine maximale Bedeckung von  $3,4 \cdot 10^{13} \text{ C}_{24}\text{H}_{18}/\text{cm}^2$ . Dies entspricht in etwa 1/4 Monolage (siehe z.B. [98]).

Nach Verlassen des Elektrofilters wurden die Teilchen durch die Emissionszelle geleitet und dort der gepulsten Laserstrahlung ausgesetzt. Es wurden zwei verschiedene Konstruktionen verwendet. Zum einen eine offene Zelle (Abb. III.2), bestehend aus zwei Quarzrohren mit 3mm Innendurchmesser, deren Enden im Abstand von ca. 8mm voreinander standen. Der aus dem ersten Rohr ausströmende Aerosolstrahl wurde durch leichten Unterdruck in das zweite Rohr hineingesaugt. Das Laserlicht wurde in den Bereich zwischen den beiden Rohren fokussiert, so daß dort die Wechselwirkung mit dem Aerosol ohne störende Effekte von Zellenwänden stattfinden konnte. Es zeigt sich nämlich,

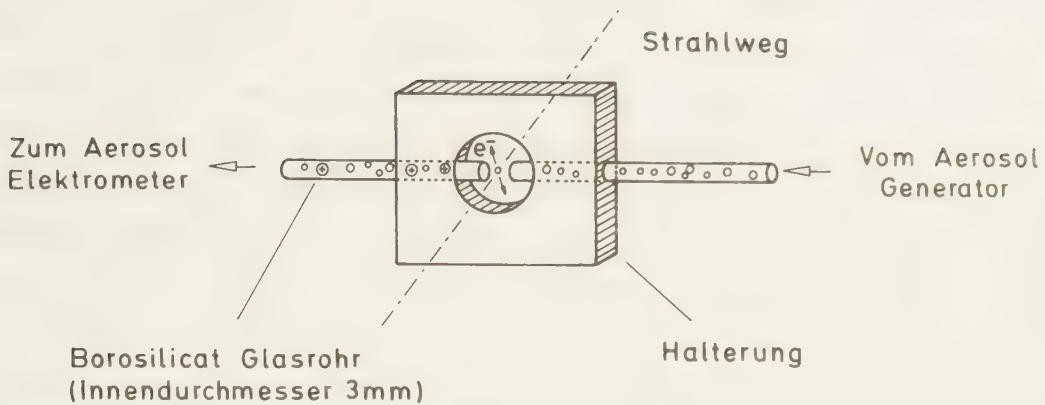


Abb. III.2: Offene Emissionszelle

daß bei höheren Energiedichten Photoelektronen aus den Quarzfenstern oder aus den darauf befindlichen Adsorbatschichten austreten können, sich an die vorbeiströmenden Aerosolpartikel anlagern und so die Meßergebnisse verfälschen können. Diese möglichen Probleme werden durch die offene Konstruktion umgangen. Die Strömungsgeschwindigkeit lag in etwa bei  $8 \text{ m/s}$ .

Als Alternative wurde eine geschlossene Konstruktion in Form eines Quarzrohres (Innendurchmesser ca.  $12 \text{ mm}$ ) verwendet. Der Vorteil dieser Anordnung ist die geschlossene Führung des Aerosols, so daß Verluste durch Turbulenzen bzw. unvollständiges Absaugen nicht auftreten können. Die Strömungsgeschwindigkeit ist hier natürlich deutlich geringer, bei beiden Zellen aber so, daß zwischen zwei Laserimpulsen das gesamte Wechselwirkungsvolumen ausgetauscht wird.

Das verwendete Lasersystem war ein excimerlasergepumpter Farbstofflaser (EMG 100 + FL 2002; Lambda Physik). Er wurde mit einer Repetitionsrate von 10 bzw. 20 Hz betrieben. Die Halbwertsbreite der Laserimpulse beträgt in etwa  $10^{-8} \text{ s}$ . Es wurden verschiedene Farbstoffe im Bereich zwischen  $452 \text{ nm}$  und  $540 \text{ nm}$  benutzt, die jeweils an ihrem Emissionsmaximum betrieben wurden.

Der Laserstrahl wurde mit einer  $100 \text{ mm}$ -Linse fokussiert. Die Energie der einzelnen Impulse wurde fortlaufend mit einem pyroelektrischen Detektor (GenTec bzw. Laser Precision) aufgezeichnet. Zur Abschwächung dienten verschiedene Glas- bzw. Quarzplatten, die in den Pump-Strahlengang gestellt wurden.

Das aus der Emissionszelle abgesaugte Aerosol konnte auf verschiedene Weisen charakterisiert werden. Durch Abscheiden der Partikel in einem teflonisolierten Glasfaserfilter eines Aerosolelektrometers [96] konnten evtl. erzeugte Partikelladungen über einen Varaktorbrückenverstärker nachgewiesen werden (Blindwert  $1 \cdot 10^{-15} \text{ A} = 1 \text{ fA}$ ). Zusätzlich konnte die Größe der Teilchen durch Benutzung einer Diffusionsbatterie [99] ermittelt werden. Die Diffusionsbatterie besteht aus mehreren Netzen und gestattet es größeren Teilchen, viele dieser Netze zu passieren, während kleine Teilchen bereits durch wenige Netze an einer weiteren Penetration gehindert werden. Gibt man ein monodisperses Aerosol auf die Diffusionsbatterie und registriert die Partikelkonzentration (in  $\text{cm}^{-3}$ ) nach jedem Netz mit einem Kondensationskernzähler [100], so ergibt sich eine Gerade, wenn man den Logarithmus der Partikelkonzentration als Funktion der Anzahl der Netze aufträgt (siehe Abb. III.7). Je kleiner die Teilchen, umso steiler fällt diese Gerade ab. Benutzt man anstelle des Kondensationskernzählers, welcher alle Teilchen nachweist, das Aerosolelektrometer, so kann man den Durchmesser der geladenen Teilchen bestimmen, da nur diese über ihre Ladung registriert werden.

### III.3. MESSUNGEN AM POLYDISPERSEN GRAPHIT-AEROSOL

In einer ersten Meßserie wurde mit polydisperssem Kohlenstoff-Aerosol gearbeitet. Die Teilchendichte betrug  $10^7 \text{ Partikel/cm}^3$ , bei einem mittleren Teilchendurchmesser von  $40 \text{ nm}$ . In Abb. III.3 sind typische Meßergebnisse für die Wellenlängen  $540 \text{ nm}$  ( $\hat{= 2,30 \text{ eV}}$ ),  $510 \text{ nm}$  ( $\hat{= 2,43 \text{ eV}}$ ) und  $452 \text{ nm}$  ( $\hat{= 2,74 \text{ eV}}$ ) dargestellt. Im doppeltlogarithmischen Diagramm ist der durch die geladenen Graphit-Partikel erzeugte, kontinuierlich gemessene Ionenstrom als Funktion der Energiedichte der Laserstrahlung aufgetragen. Beim reinen Graphit beobachtet man ab einer Energiedichte von ca.  $20 \text{ mJ/cm}^2$  ein stark ansteigendes Signal, welches bei höheren Energiedichten in eine Sättigung zu gehen scheint. Legt man eine Ausgleichskurve durch die Meßpunkte, so zeigt diese Kurve beim ersten Meßpunkt, d.h. bei geringer Energiedichte, eine Steigung von in etwa 5 (z.B. bei  $510 \text{ nm}$ : Steigung 5,1) und beim Meßpunkt mit der höchsten Energiedichte in etwa Steigung 1,5.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Meßreihen muß beachtet werden, daß zu Beginn jeder Serie ( $\lambda = \text{const.}$ ) versucht wurde, die Fokussierungslinse auf ma-

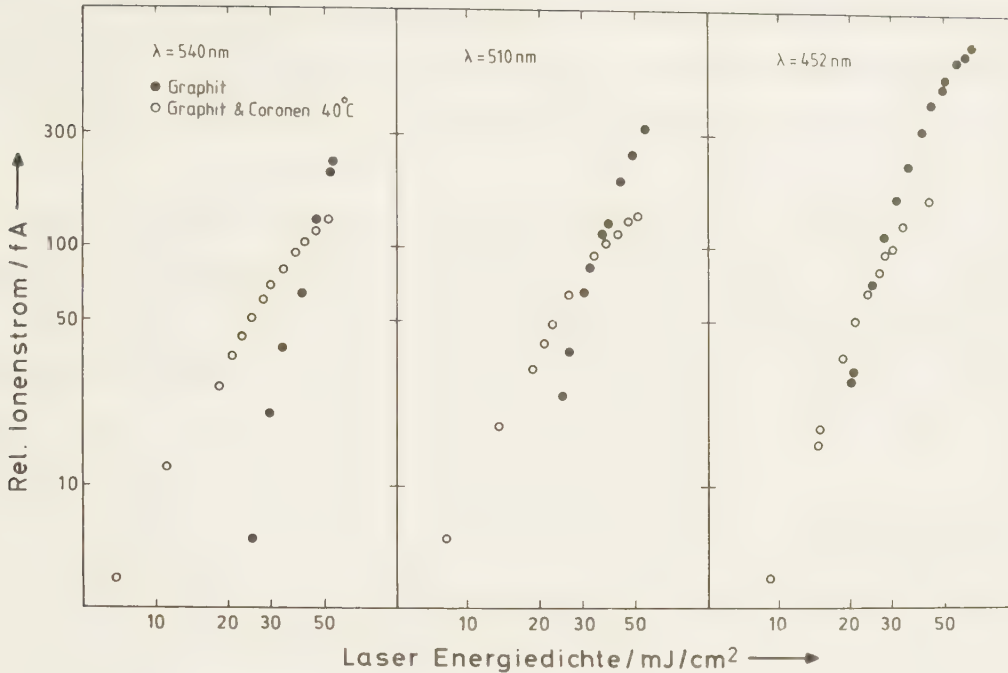


Abb. III.3: Messungen am Graphit mit und ohne Coronen-Adsorbat

ximales Signal zu justieren. Aufgrund der erwähnten starken Nichtlinearität war dies aber eine äußerst empfindliche Prozedur, so daß sich einzelne Meßreihen bzgl. der Energiedichte-Skala nicht absolut vergleichen lassen. Es können daher geringe Verschiebungen der Energiedichte-Skalen unterschiedlicher Meßreihen auftreten. Die Abhängigkeit des Signals von der Laserenergie bei gegebener Wellenlänge und Teilchenart war jedoch sehr gut reproduzierbar.

Die in Abb. III.3 dargestellten Messungen wurden bei einer Repetitionsrate von 10 Hz und einem aus Fokusbereich und Rohrquerschnitt abgeschätzten Wechselwirkungsvolumen von  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$  durchgeführt. D.h. die Anzahl der pro Zeiteinheit beleuchteten Partikel ist  $N_p = 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ Hz} = 1,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Sie liefern bei  $m$ -facher Aufladung der Partikel den Strom  $I_p = 1,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot m \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} = m \cdot 2,24 \cdot 10^{-13} \text{ A}$ . Daher entspricht ein gemessener Ionenstrom von 700 fA bei der beschriebenen Meßreihe einer im Durchschnitt dreifachen Aufladung der beleuchteten Partikel (bzw. bei 224 fA einer einfachen Aufladung).

Für reine Kohlenstoff-Partikel beobachtet man bei allen Wellenlängen ver-

gleichbares Verhalten und zwar einen Anstieg  $\sim E^5$  bei Energiedichten oberhalb  $E \approx 20 \text{ mJ/cm}^2$ , der dann aber in eine Sättigung einmündet. (Die angegebene Energiedichte entspricht bei einer Pulsdauer von  $10^{-8} \text{ s}$  einer Leistungsdichte von  $2 \text{ MW/cm}^2$ .)

Für Coronen-beschichtete Partikel ändert sich dieses Verhalten deutlich. In Abb. III.3 sind die Messungen am Graphit-Aerosol gezeigt, bei denen eine Coronen-Adsorbatschicht bei einer Beheizung des festen Coronens von  $40^\circ\text{C}$  aufgebracht wurde. Das entspricht deutlich weniger als einer tausendstel Monolage (s.o.). Ansonsten wurden alle Parameter unverändert gelassen. Man erkennt, daß in diesem Fall die Emission schon deutlich unterhalb von  $10 \text{ mJ/cm}^2$  bzw.  $1 \text{ MW/cm}^2$  beginnt. In diesem Bereich war beim reinen Graphit noch keinerlei Signal zu beobachten. Die Steigung der Meßkurven beträgt recht genau 2. Es ist aber bei hohen Energiedichten auch eine gewisse Sättigung zu beobachten. Der Sättigungsbereich liegt im Vergleich zum reinen Graphit aber bei geringeren Strömen, bzw. weniger starker Aufladung der einzelnen Partikel.

Es wurden auch Messungen bei stärkerer Bedeckung mit Coronen durchgeführt ( $70^\circ\text{C}$  bzw.  $100^\circ\text{C}$  Temperatur des festen Coronen). Das Ionisationsverhalten geht jedoch wieder in das des reinen Kohlenstoffs über. Es muß daher bzgl. der Emission eine optimale Bedeckung des Graphits mit Coronen geben, die im Submonolagenbereich liegt. Ähnliches Verhalten kennt man auch von Photokathoden [25, 21, 72].

In einem Kontrollversuch wurde nur gasförmiges Coronen ohne Partikel bei äquivalenten Energiedichten belichtet. Dabei konnte keine Bildung geladener Teilchen festgestellt werden.

### Diskussion der Ergebnisse:

Allein schon die Tatsache, daß mit sichtbarem Licht im Bereich von  $450 - 540 \text{ nm}$  in jedem Fall positiv geladene Teilchen produziert werden, läßt auf einen anderen Mechanismus als der bisher bekannte einer einfachen, linearen photoelektrischen Aufladung schließen. Burtscher et al. [101] berichten, daß bei  $254 \text{ nm}$  reine, in derselben Weise hergestellte Kohlenstoffteilchen keine photoelektrische Aufladung bei Benutzung einer konventionellen Lampe zeigen. Unveröffentlichte Ergebnisse von Nießner [102] aus Experimenten mit einem durchstimmbaren, ex-

cimergepumpten, frequenzverdoppelten Farbstofflaser an gleichen Kohlenstoffteilchen ergaben eine Photoschwelle von  $260 \text{ nm} \hat{=} 4,77 \text{ eV}$ . D.h. die Energie eines Photons im Sichtbaren reicht in keinem Fall aus, um ein Photoelektron in einem reinen Photoemissionsprozeß aus dem Graphit auszulösen.

Daher scheidet der erste der weiter oben bereits angedeuteten drei möglichen Mechanismen bereits aus. Es muß sich also bei den hier berichteten Befunden um das Resultat eines Vielphotonen-Prozesses handeln. Derartige Prozesse sind bislang an Aerosol noch nicht untersucht worden, jedoch an makroskopischen Festkörpern (siehe z.B. [93, 103, 104]) wohlbekannt.

Es muß hierbei unterschieden werden, ob es sich um eine "simultane" Absorption von  $n$  Photonen handelt, die die Energie  $n \cdot h\nu$  ( $n \cdot h\nu > \phi$ ) auf ein Elektron übertragen, so daß es als Photoelektron den Festkörper verlassen kann, oder ob die Photonen "einzeln" von den freien Leitungselektronen des Graphit absorbiert werden. Im letzteren Fall gibt das energiereiche Elektron seine Energie innerhalb weniger  $ps$  (siehe z.B. Bloembergen et al. [105] oder [106]) durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung an das Kristallgitter ab, d.h. der Festkörper wird aufgeheizt. Bei genügend hoher Temperatur können dann thermisch angeregte Elektronen nach der Richardson-Dushman-Gleichung (II.11) den Festkörper verlassen.

Die quadratische Abhängigkeit der auftretenden elektrischen Aerosolströme von der Energiedichte bei submonolagenbeschichteten Teilchen kann auch als 2-Photonen-Prozeß gedeutet werden. Offenbar bildet sich bei der Submonolagenbedeckung mit Coronen eine Oberfläche mit niedrigerer Austrittsarbeit aus als die reiner Kohlenstoffteilchen oder die bei höheren Coronendampfdrücken beschichteten Kohlenstoffteilchen. Ein ähnliches Verhalten von Submonolagen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) auf Kohlenstoffteilchen ist aus Experimenten von Nießner [95] sowie Burtcher und Schmitt-Ott [107] bekannt.

Aus Untersuchungen an makroskopischen Oberflächen (z.B. Photokathoden [71]) ist bekannt, daß es durch Bedeckung von Oberflächen im Submonolagenbereich zu deutlicher Verstärkung der Photoelektron-Emission kommen kann, wobei es u.U. Schichtdicken maximaler Quantenausbeute gibt (siehe z.B. [72, 21]). Hierbei kommt es infolge der Chemisorption des Adsorbats auf der Oberfläche zu einer Ladungsverschiebung der Elektronen (wie bei der kovalenten Bindung) vom Ad-

sorbat zum Festkörper hin. Die so entstandene Dipolschicht erzeugt im mikroskopischen Bereich der Oberfläche elektrische Felder mit z.T. erheblicher Feldstärke, die durch "Verbiegen des Potentialtopfes" (Schottky-Effekt (s.o.) [108]) die Austrittsarbeit  $\Phi$  verringern.

Aufgrund dieser Tatsache ist sowohl im Fall der (simultanen) Multiphotonenionisation als auch im Fall der thermischen Anregung mit verstärkter Emission bzw. Aufladung der Partikel zu rechnen. Im ersten Fall reicht nach Adsorbatbelegung die Energie von  $n$  Photoen aus, um die Austrittsarbeit des Gesamtsystems  $\Phi_{Ads}$  zu überwinden,  $n \cdot h\nu \geq \Phi_{Ads}$ , während ohne Adsorbatschicht  $m$  Photonen ( $m > n$ ) nötig waren:  $m \cdot h\nu \geq \Phi_o$ . Im doppeltlogarithmischen Datenauftrag äußert sich dieser Effekt in einer geringeren Steigung  $S$ . ( $S = \frac{\partial(\log I_p)}{\partial(\log E)}$ ;  $E$ : Energiedichte,  $I_p$ : el. Strom der aufgeladenen Partikel)

Im Falle thermisch angeregter Emission ergibt sich aus der Richardson-Dushman-Gleichung (II.11) mit  $\Delta\Phi = \Phi_o - \Phi_{Ads} > 0$

$$I_{Ads} = I_o \cdot \exp\left\{\frac{\Delta\Phi}{kT}\right\} , \quad (III.1)$$

d.h. der Emissionsstrom und damit die Aufladung der Partikel steigt exponentiell mit  $\Delta\Phi$ .

Einige Überlegungen bzgl. der Steigung im doppeltlogarithmischen Plot, die von sehr einfachen Annahmen ausgehen, können die Trends der in Abb. III.3 gezeigten Meßverteilungen erklären:

Die Steigung  $m = \frac{\partial \log I_p}{\partial \log E}$  ist die Größe, die man am leichtesten aus der gezeigten Abb. III.3 entnehmen kann. Sie ist unabhängig von multiplikativen Parametern bei  $I_p$  und  $E$ , und daher lassen sich aus  $m$  selbst bei ungenauer Eichung schon wichtige Rückschlüsse auf die Art des Prozesses ziehen.

Liegt ein reiner  $n$ -Photonen-Prozeß vor, so sollte sich ein konstantes, ganzzahliges  $m$  ergeben:

$$I_p = \alpha \cdot E^n \quad \Rightarrow \quad m = \frac{\partial \log I_p}{\partial \log E} = \frac{\partial}{\partial \log E} (\log \alpha + n \cdot \log E) = n \neq n(E) \quad (III.2)$$

Liegt ein thermischer Emissionsprozeß den Meßdaten zugrunde, so gilt

$$I_p \sim j_p = A \cdot T^2 \exp\left\{-\frac{\Phi}{kT}\right\} \quad (III.3)$$

Um in diesem Fall weitere Aussagen machen zu können, muß man eine Annahme darüber machen, wie sich die Temperatur des emittierenden Materials als Funktion der Energiedichte  $E$  verhält:

$$T = a \cdot E^n \quad ; \quad n \in \mathbb{N} \text{ (evtl. auch nichtganzzahlig: } n \in \mathbb{R}^+ \text{)} \quad (\text{III.4})$$

Daraus ergibt sich direkt:

$$j_p = A \cdot a^2 \cdot E^{2n} \exp\left\{-\frac{\Phi}{kaE^n}\right\} \quad (\text{III.5})$$

$$\Rightarrow \log j_p = \log(A \cdot a^2) + 2n \cdot \log E - \frac{\Phi}{kaE^n} \quad (\text{III.6})$$

Mit der Substitution  $\log E = \epsilon \Rightarrow E = e^\epsilon \Rightarrow E^n = e^{n\epsilon}$  folgt:

$$\log j_p = \log(a^2 A) + 2n\epsilon - \frac{\Phi}{ka \cdot e^{n\epsilon}} \quad (\text{III.7})$$

$$m = \frac{\partial \log j_p}{\partial \log E} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \log j_p = 2n + n \frac{\Phi}{kaE^n} \quad (\text{III.8})$$

D. h. unter den genannten Voraussetzungen (therm. Prozeß und  $T = aE^n$ ) gilt:

$$m = 2n + n \frac{\Phi}{kT} \quad (\text{III.9})$$

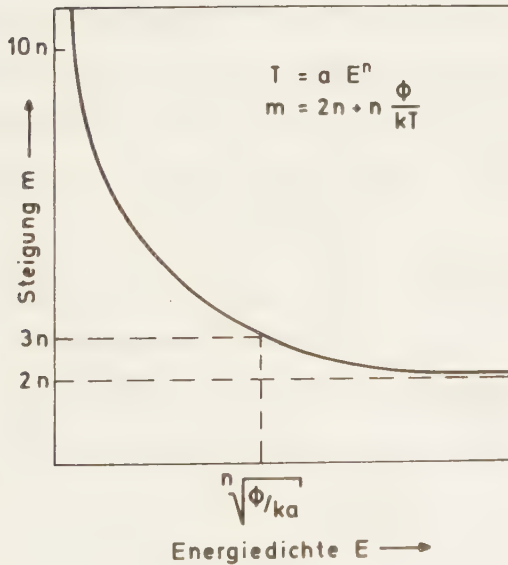


Abb. III.4: Steigung der Meßkurven für thermische Emission bei doppelt-logarithmischem Auftrag

In diesem Fall ist (im Gegensatz zur n-Photonenemission)  $m$  eine Funktion von  $E$ :  $m = m(E)$ . Bildet man die erste und zweite Ableitung von  $m$  nach der Energie  $E$ , so erkennt man, daß nur ein Minimum für  $E \rightarrow \infty$  existiert. Die Steigung  $m$  ist also eine monoton fallende Funktion der Energiedichte  $E$  (siehe Abb. III.4). Schon diese einfachen Annahmen über die Art des Prozesses geben den qualitativen Verlauf der gemessenen Kurven gut wieder, nämlich eine starke Steigung bzw. Nichtlinearität bei geringen Energiedichten, die dann zu höheren Energiedichten abnimmt und schließlich konstant wird. Da keinerlei Phasenübergänge und deren Auswirkungen auf den Emissionsvorgang berücksichtigt wurden, gelten obige Betrachtungen nur für den Bereich der festen Phase.

Die Messungen zeigen, daß eine Adsorbatbelegung mit der entsprechenden Änderung der Austrittsarbeit einen drastischen Einfluß auf die Steigung der gemessenen Kurven hat. Vergleicht man nach dem obigen Modell die Steigungen für zwei Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$ , so erhält man

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{2kaE^n + \Phi_1}{2kaE^n + \Phi_2} = \frac{2kT + \Phi_1}{2kT + \Phi_2} \quad (III.10)$$

und falls  $\Phi_i \gg 2kT$  folgt

$$\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{\Phi_1}{\Phi_2} \quad . \quad (III.11)$$

Die Steigung einer Meßkurve nimmt also mit der Austrittsarbeit der Partikel ab. Das trifft zwar auch für einen n-Photonen-Prozeß zu, die von der Energiedichte abhängige Steigung, die sich bei allen Meßkurven zeigt, ist jedoch ein starker Hinweis auf einen thermischen Prozeß. Außerdem würde z.B. Steigung 5 bei  $452 \text{ nm}$  für einen reinen Photoemissionsprozeß bedeuten, daß die Austrittsarbeit  $5 \cdot 2,74 \text{ eV} = 13,7 \text{ eV}$  betragen würde, was recht hoch erscheint.

Da vieles auf einen thermischen Prozeß deutet, wurde ein Modell entwickelt, in dem der Aufheizung durch die absorbierte Laserstrahlung mehrere Kühlterme gegenüberstehen. Dieses Modell wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### III.4. MODELL DER THERMISCHEN EMISSION VON LASERGEHEIZTEN GRAPHIT-KÜGELCHEN

In einem Trägergas suspendierte Graphit-Partikel, die durch Absorption von Laserstrahlung Energie aufnehmen, werden dadurch aufgeheizt. Ein mehr oder weniger großer Anteil der Energie wird aber durch andere Prozesse "verbraucht" und steht nicht für eine Aufheizung zur Verfügung. Im Modell werden drei Verlustterme angenommen und berücksichtigt:

- Verdampfungskühlung durch abdampfenden Kohlenstoff bei hohen Temperaturen
- Stoßkühlung durch Stöße mit dem kälteren Trägergas
- Abstrahlungsverluste nach dem Stefan-Boltzmann- $(T^4)$  Gesetz

Die einzelnen Terme werden numerisch berücksichtigt und die Entwicklung des Systems in kleinen Zeitschritten (finite Elemente) berechnet.

Es wird angenommen, daß die Teilchen Kugelsymmetrie haben und daß innerhalb eines Teilchens keine Temperaturgradienten auftreten. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da nach Gleichung (II.36) die Laufzeit einer Wärmewelle über 100 nm bei einem Temperatur-Leitwert für Graphit von ca.  $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$  in etwa 0,3 ns beträgt. Weiterhin wird angenommen, daß das Graphit-Kügelchen sämtliche auftreffende Strahlung absorbiert. D.h. ein Kügelchen mit dem zeitlich veränderlichen Radius  $r(t)$  absorbiert in einem Laserfeld der Leistungsdichte  $q$  (z.B. in  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) die Leistung  $\pi r(t)^2 \cdot q$  oder in der Zeit  $\Delta t$  die Energie  $\pi r(t)^2 \cdot q \cdot \Delta t$ . Diese Energie geht zunächst in die Erwärmung des Teilchens

$$\Delta E = \frac{4}{3} \pi r(t)^3 \rho c_p \Delta T \quad . \quad (III.12)$$

Das Teilchen stößt aber auch mit den umgebenden Gasmolekülen (Stickstoff) und gibt an diese Energie ab. Nimmt man an, daß die stoßenden Moleküle  $\text{N}_2$  sind, die die Partikel-Oberfläche mit  $\frac{5}{2} kT$  verlassen, so nehmen sie pro Stoß  $\frac{5}{2} k \Delta T$  an Energie mit ( $\Delta T = T_p - T_{\text{Raum}}$ ). Die daraus resultierende Kühlleistung pro Fläche

$\gamma$  ist gleich der Flächenstoßrate multipliziert mit  $\frac{5}{2}k\Delta T$ .

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{1}{4}\bar{c}n \cdot \frac{5}{2}k\Delta T = \sqrt{\frac{kT_{Raum}}{2\pi m}} \cdot n \cdot \frac{5}{2}k\Delta T \\ &= \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot 300 K}{2\pi \cdot 28 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} kg}} \cdot 2,445 \cdot 10^{19} \frac{1}{cm^3} \cdot \frac{5}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot \Delta T \\ &= 10,0 \frac{W}{cm^2 K} \cdot \Delta T\end{aligned}\quad (III.13)$$

Der Stickstoff als Trägergas bewirkt also pro  $cm^2$  Aerosol-Oberfläche und pro Grad Temperaturdifferenz zwischen Partikel und Umgebung eine Kühlleistung von 10 W bzw. 10 J/s.

Unterscheidet sich die Temperatur des Teilchens deutlich von der Temperatur der Umgebung, so ist auch ein Energieübertrag  $S$  aufgrund von Wärmestrahlung nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz zu berücksichtigen.

$$S = 5,67 \cdot 10^{-12} \frac{W}{cm^2} (T_p^4 - T_{Raum}^4) \quad (III.14)$$

Weiterhin kann bei hohen Temperaturen ein Teil des Materials vom Partikel abdampfen und die dabei aufgebrauchte Verdunstungswärme wirkt als zusätzlicher Kühlterm. Um diesen Effekt zu erfassen, muß man zunächst die Abdampfrate  $\Gamma$  (z.B. in  $g/cm^2s$ ) als Funktion des Dampfdrucks kennen. Im Gleichgewicht ist die Abdampfrate gleich der Flächenstoßrate multipliziert mit der Masse  $m$  der Teilchen.

$$\Gamma = \frac{1}{4}\bar{c}n \cdot m = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot n \cdot m \quad (III.15)$$

Mit der temperatur- und druckabhängigen Teilchendichte  $n$

$$n = 2,69 \cdot 10^{19} \frac{1}{cm^3} \cdot \frac{T_o}{T} \cdot \frac{1}{760} p_{torr} \quad (III.16)$$

ergibt sich

$$\Gamma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot m \cdot 2,69 \cdot 10^{19} \frac{1}{cm^3} \cdot \frac{T_o}{T} \cdot \frac{1}{760} p_{torr} \quad (III.17)$$

$$\Rightarrow \Gamma = 5,83 \cdot 10^{-2} \frac{g}{cm^2 s} \sqrt{\frac{M}{T_K}} \cdot p_{torr} \quad (III.18)$$

( $M$ : Atom- bzw. Molekulargewicht;  $T_K$ : Oberflächentemperatur in Kelvin;  $p_{\text{torr}}$ : Dampfdruck in Torr;  $T_0$  wurde gleich  $273\text{ K}$  gesetzt)

Die Dampfdruckkurve wurde nach Vergleich verschiedener, z.T. um eine Größenordnung schwankender Literaturangaben nach der Formel  $\ln p_{\text{torr}} = A + B/T$  mit  $A = 28,07$  und  $B = -91412$  [109] angenommen. Daraus folgt

$$p_{\text{torr}} = 1,55 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left\{\frac{-91412}{T_K}\right\} \quad (\text{III.19})$$

Die Konstante  $B$  entspricht einer Verdampfungswärme von  $7,88\text{ eV}$  pro abdampfendem Kohlenstoffatom bzw.  $182\text{ kcal/mol}$ . Es wurde angenommen, daß nur Kohlenstoffatome abdampfen. In Wirklichkeit können natürlich auch Cluster abdampfen, wobei die Verdampfungswärme  $\approx 200\text{ kcal/mol}$  [109] beträgt. Damit ergibt sich die Abdampfrate nach Einsetzen der Kohlenstoff-Masse zu

$$\Gamma = \frac{3,13 \cdot 10^{11}}{\sqrt{T_K}} \cdot \exp\left\{\frac{-91412}{T_K}\right\} \frac{g}{\text{cm}^2\text{s}} \quad (\text{III.20})$$

Multipliziert man nun  $\Gamma$  mit der  $1\text{ g}$  Kohlenstoff entsprechenden Teilchenzahl von  $5,0 \cdot 10^{22}$  und dem Literaturwert für die Verdampfungsenthalpie von  $171\text{ kcal/mol}$  bzw.  $7,4\text{ eV}$ , so erhält man die Kühlleistung pro Flächeneinheit

$$K = \frac{1,83 \cdot 10^{16}}{\sqrt{T_K}} \cdot \exp\left\{\frac{-91412}{T_K}\right\} \frac{W}{\text{cm}^2}, \quad (\text{III.21})$$

wobei  $T_K$  die Oberflächentemperatur in *Kelvin* ist.

Die vom Laser deponierte Energie kann also das Material erwärmen, Material abdampfen, durch Stöße das umgebende Gas erwärmen oder als Wärmestrahlung abgegeben werden. Die gesamte Bilanzgleichung

$$\begin{aligned} \pi r(t)^2 q = \frac{4}{3} \pi r(t)^3 \rho c_p \frac{\Delta T}{\Delta t} + 4 \pi r(t)^2 \left\{ \frac{1,83 \cdot 10^{16}}{\sqrt{T_K}} \cdot \exp\left\{\frac{-91412}{T_K}\right\} \right. \\ \left. + 10,0 \Delta T_K + 5,67 \cdot 10^{-12} (T_P^4 - T_{\text{Raum}}^4) \right\} \frac{W}{\text{cm}^2} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

wird durch  $\pi r(t)^2$  geteilt

$$\begin{aligned} q = \frac{4}{3} r(t) \rho c_p \frac{\Delta T}{\Delta t} + \left\{ \frac{7,32 \cdot 10^{16}}{\sqrt{T_K}} \cdot \exp\left\{\frac{-91412}{T_K}\right\} \right. \\ \left. + 40,0 \Delta T_K + 22,8 \cdot 10^{-12} (T_P^4 - T_{\text{Raum}}^4) \right\} \frac{W}{\text{cm}^2} \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

Von den drei Kühltermen in der geschweiften Klammer kann der Abstrahlungsterm für eine erste Betrachtung vernachlässigt werden, da er selbst bei hohen Temperaturen ( $\approx 4000\text{ K}$ ) im %-Bereich liegt und wegen der  $T^4$ -Abhängigkeit für niedrigere Temperaturen völlig unbedeutend wird.

Die anderen beiden Kühlterme liefern bei einer Temperatur von  $\approx 4000\text{ K}$  gleich große Beiträge. Oberhalb dieser Temperatur steigt aber der Verdampfungsterm  $K$  wegen der exponentiellen Temperaturabhängigkeit sehr stark an und ist ab  $\approx 4200\text{ K}$  dominant. Bei tieferen Temperaturen hingegen ist nur der Term für die Stoßkühlung  $\gamma$  wichtig, so daß man in bestimmten Temperaturbereichen schon bei Berücksichtigung nur eines Terms wichtige Ergebnisse und auch eine analytische Näherung gewinnen kann.

Bei hohen Temperaturen ist, wie bereits erwähnt, nur der Verdampfungsterm wichtig, und man kann für verschiedene Energiedichten des Lasers eine Gleichgewichtstemperatur berechnen, bei der das Teilchen nicht weiter aufgeheizt wird ( $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0$ ), sondern die gesamte Laserenergie in die Verdampfungswärme geht. D.h.  $q = 4K$  und man berechnet für eine Leistungsdichte des Lasers von  $1\text{ MW/cm}^2$  eine Gleichgewichtstemperatur von  $\approx 4400\text{ K}$ , für  $10\text{ MW/cm}^2$   $4950\text{ K}$  und für  $100\text{ MW/cm}^2$   $5700\text{ K}$ . Eine Partikel-Temperatur von  $4400\text{ K}$  kann durchaus erreicht werden, da diese nur leicht über der Sublimationstemperatur von  $4000\text{ K}$  liegt. Wesentlich höhere Temperaturen wie z.B. die  $5700\text{ K}$  im 3. Fall werden wohl nicht erreicht werden, da der Siedepunkt für Kohlenstoff ( $\approx 5100\text{ K}$  [110]) wohl kaum überschritten wird. Ob die angegebenen Gleichgewichtstemperaturen erreicht werden, hängt außerdem von der Partikelgröße und der pro Puls gelieferten Energie ab. Diese muß nämlich ausreichen, um das gesamte Teilchen auf die Gleichgewichtstemperatur zu bringen. Man berechnet für die angegebenen Energiedichten maximale Radien von  $4,8\text{ nm}$ ,  $42\text{ nm}$  und  $360\text{ nm}$ . Sind die Teilchen größer, so reicht die Energie nicht zu einer genügenden Aufheizung und die Gleichgewichtstemperatur wird nicht erreicht.

Es ist klar, daß parallel zur Sättigung der Temperatur auch eine Sättigung der thermisch induzierten Elektronenemission zu erwarten ist. Weiterhin ist zu beachten, daß bei höheren Leistungsdichten auch ein beschleunigtes Abdampfen mit entsprechender Abnahme des Teilchendurchmessers zu erwarten ist. Daher

werden kleinere Teilchen bis zu einer gewissen, von der Energiedichte abhängigen Größe vollständig verdampfen und daher auch nicht mehr zum Signal beitragen können. Die temperaturabhängige Abnahme des Teilchenradius erhält man, wenn man die Verdampfungsrate  $\Gamma$  durch die Dichte des Materials dividiert

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_{T=\text{const.}} = \frac{1,5 \cdot 10^{11}}{\sqrt{T_K}} \cdot \exp\left\{\frac{-91412}{T_K}\right\} \frac{\text{cm}}{\text{s}} . \quad (III.24)$$

Aus zwei Gründen werden also kleine Teilchen recht rasch verdampfen. Zum einen werden sie schneller aufgeheizt als große Teilchen, erreichen daher den Bereich des Abdampfens schneller. Zum anderen kann bei Teilchen kleineren Durchmessers auch nur entsprechend wenig Material abgetragen werden.

Berechnet man für die oben angegebenen drei Energie- bzw. Leistungsdichten die Geschwindigkeit der Radiusabnahme, so erhält man 2,14 cm/s, 20,4 cm/s und 215 cm/s. Das entspricht einer Abnahme des Radius innerhalb von  $10^{-8}$  s von 0,2 nm, 2 nm und 22 nm. In den Ergebnissen der Modellrechnung erkennt man, daß diese ungefähren Werte recht realistisch sind, da die entsprechenden Partikelgrößen bei den zugehörigen Leistungsdichten gerade verdampft sind. Das zeigt außerdem, daß das Abdampfen und die damit verbundene Kühlung hauptsächlich während des Laserimpulses und kurz danach stattfindet.

Bei Temperaturen unterhalb 4000 K, bei denen nur der Stoßkühlungsterm  $\gamma$  wichtig ist, erhält man nach dem Ende des Laserimpulses ein exponentielles Abklingen der Temperatur mit der Zeit, da in diesem Fall  $\frac{\Delta T}{\Delta t} \sim \gamma \sim T$ . Setzt man die Materialkonstanten des Kohlenstoff ( $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ ,  $c_p = 1,9 \text{ J/gK}$ ) ein, so erhält man eine Zeitkonstante von  $r_{cm} \cdot 0,127 \text{ s}$  ( $r_{cm}$  in cm). Ein Teilchen mit einem Radius von 100 nm kühlt also nach Abklingen des Laserimpulses aufgrund von Stößen mit dem Trägergas  $\text{N}_2$  innerhalb von  $1,27 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  auf  $1/e$  der ursprünglichen Temperatur ab. Dieses Ergebnis erhält man auch bei der numerischen Berechnung (siehe Abb. II.5). Das bedeutet allerdings auch, daß die thermische Elektronenemission nicht mit dem Ende des Laserimpulses aufhört, sondern noch anhält, solange das Teilchen noch genügend heiß ist. Der Rückgang der Emission ist zweifach exponentiell, da die Temperatur exponentiell abfällt und auch die Emission exponentiell mit der Temperatur abfällt.

Um nicht nur Näherungsaussagen für einzelne Temperaturbereiche machen zu können, wurde die zeitliche Entwicklung verschieden großer Parti-

kel gemäß (III.22) numerisch auf einer PDP-11 nach der Methode der finiten Elemente berechnet. Dabei wurden in jedem Zeitintervall für die entsprechende Partikelgröße die Verlustterme  $K, \gamma, S$  berechnet. Daraus ergibt sich die Temperaturdifferenz

$$\Delta T = \frac{3}{4} \cdot \frac{q - 4(K + \gamma + S)}{r(t) \cdot \rho \cdot c_p} \cdot \Delta t \quad (III.25)$$

und zwar Erwärmung, falls  $q > 4(K + \gamma + S)$ , und Abkühlung im anderen Fall, z.B. nach Abklingen des Laserpulses  $q \equiv 0$ .

In jedem Zeitintervall ( $\Delta t = 0,1 ns$ ) wurde so die sich ändernde Temperatur und der sich bei hohen Temperaturen ändernde Radius berechnet. Die zu erwartende thermische Emission nach der Richardson-Dushman-Gleichung (II.11)

$$\Delta I(t) = 4\pi r(t)^2 \cdot A \cdot T(t)^2 \cdot \exp\left\{-\frac{\Phi + \Phi_{Zus}}{kT(t)}\right\} \quad (III.26)$$

wurde zur Gesamtladung  $Q = \sum \Delta I(t) \cdot \Delta t$  aufaddiert. Der Zusatzterm in der Exponential-Funktion berücksichtigt, daß ein Elektron mehr Energie benötigt, um ein bereits geladenes Teilchen zu verlassen, als bei einem neutralen Teilchen. D.h. die effektive Austrittsarbeit der Partikel steigt mit der Aufladung.

$$\Phi_{Zus} = \frac{Q(t)}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r(t)} \quad (III.27)$$

In Abb. III.5 ist das Ergebnis der Modellrechnung für Kohlenstoff-Aerosole dargestellt, und zwar die Aufladung eines Teilchens als Funktion der Leistungsdichte des Lasers.

Gehen wir von den 40 nm-Partikeln aus, so ist die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Schwellenenergiedichte ( $10 mJ/cm^2 \hat{=} 1 MW/cm^2$  bei  $t_L = 10^{-8} s$ ) äußerst befriedigend, da in die Berechnung nur Materialkonstanten eingehen und kein "Fit-Parameter" benötigt wurde. Auch der steile Anstieg (Steigung 5,0...5,5 bei den 40 nm-Partikeln) und das Sättigungsverhalten werden gut wiedergegeben. Dabei müssen wir berücksichtigen, daß keine monodispersen Teilchen vorlagen und daher ein additives Verhalten der einzelnen Partikelfractionen zu erwarten ist. Wir können also davon ausgehen, daß das Modell für die thermische Emission die tatsächlichen Vorgänge im Wesentlichen richtig beschreibt.

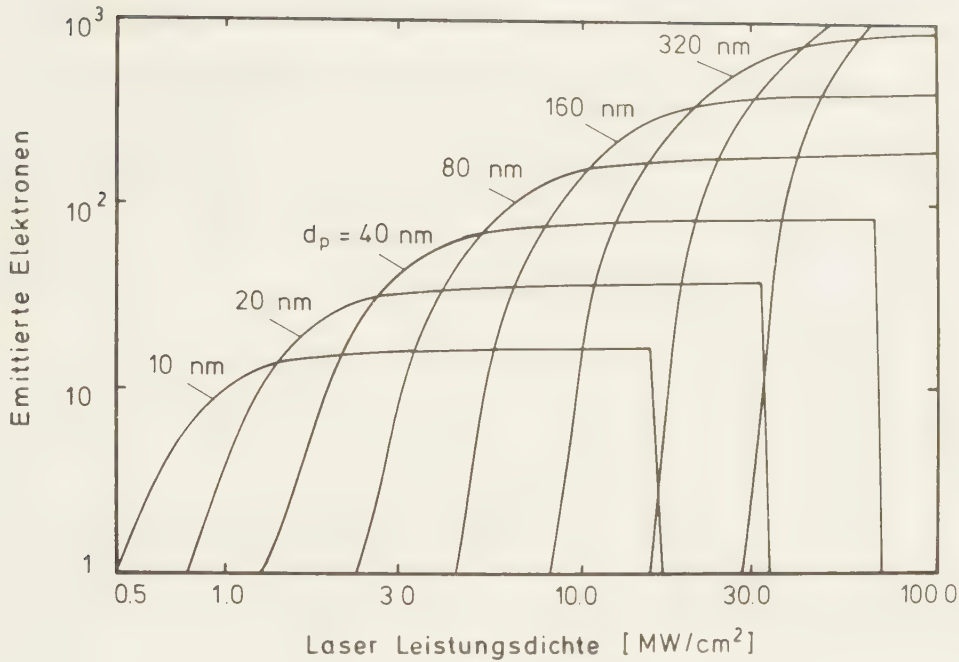


Abb. III.5: Ergebnisse der Modellrechnung: Aufladung unterschiedlich großer Partikel als Funktion der Leistungsdichte des Lasers; Graphit:  $\Phi = 4,8 \text{ eV}$ ;  $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ ;  $c_p = 1,9 \text{ J/gK}$ ;  $t_{\text{Laser}} = 10 \text{ ns}$

Der plötzliche Abbruch der einzelnen Kurven am Ende des ausgeprägten Plateaus kennzeichnet die Leistungsdichte, bei der ein Teilchen mit dem entsprechenden Anfangs-Durchmesser  $d_p$  aufgrund der Verdampfungskühlung innerhalb der Laserdauer von  $10 \text{ ns}$  völlig verschwindet. Daher ist es ein für die praktische Anwendung wichtiges Ergebnis, daß bei gegebener Laserintensität eine Partikelgröße besonders effektiv aufgeladen wird.

In Abb. III.6 ist der zeitliche Temperaturverlauf für verschieden große Partikel als weiteres Ergebnis der Modellrechnung dargestellt. Man sieht, daß bei  $1 \text{ MW/cm}^2$  die Temperatur während des Laserimpulses nahezu linear ansteigt und anschließend exponentiell abfällt. Wie bereits erwähnt, kühlen kleine Teilchen wesentlich schneller ab als größere. Betrachtet man die Partikeldurchmesser während der Berechnung, so gibt es drei Gruppen: kleine Teilchen, die während des Laserimpulses vollständig verdampfen, mittelgroße Teilchen, die zum Ende des Laserpulses und auch kurze Zeit nach dem Ende des Laserpulses ihren Ra-

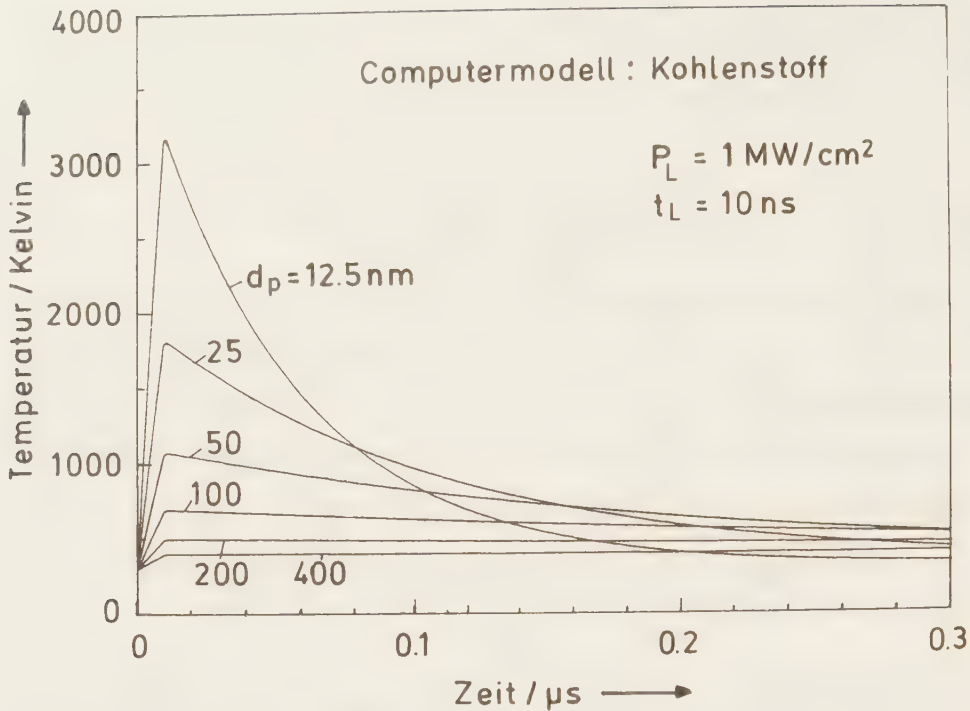


Abb. III.6: Temperaturverlauf für verschieden große Kohlenstoff-Partikel bei Beleuchtung mit  $1 \text{ MW/cm}^2$  für  $10 \text{ ns}$

dus durch Abdampfen verringern, sowie große Teilchen, deren Radius sich nicht ändert.

Ändert man im Programm die Austrittsarbeit (z.B. von  $4,8 \text{ eV}$  auf  $3,0 \text{ eV}$ ), so ändert sich die Höhe der Plateaus für die einzelnen Partikelgrößen nur sehr wenig, der Anstieg verschiebt sich jedoch deutlich zu geringeren Leistungsdichten (z.B. liegt der Anstieg der  $d_p = 40 \text{ nm}$ -Kurve für  $\Phi = 3,0 \text{ eV}$  in etwa im Bereich des  $20 \text{ nm}$ -Anstiegs für  $\Phi = 4,8 \text{ eV}$ ). Das zeigt, daß die Höhe des Plateaus im wesentlichen nicht durch die Austrittsarbeit bestimmt wird, sondern durch den Zusatzterm, der ja größenabhängig ( $\sim r^{-1}$ ) ist. Das erklärt auch das ausgeprägte Plateau in der Modellrechnung. Denn berechnet man den Wert des Zusatzpotentials für die Plateaus der einzelnen Teilchengrößen, so ergibt sich immer  $\Phi_{Zus} \approx 5 \text{ eV}$ . Beim Erreichen des Plateaus beträgt die effektive Austrittsarbeit also bereits  $\approx 10 \text{ eV}$ , was die thermische Emission natürlich deutlich reduziert. Nimmt dann noch infolge Verdampfens der Teilchenradius ab, so steigt  $\Phi_{Zus}$  weiter an und macht eine

weitere Emission sehr unwahrscheinlich.

Eine deutliche Diskrepanz zwischen Experiment und Modellrechnung zeigt sich in der maximalen Aufladung der Partikel. Während für das Experiment eine im Mittel dreifache Aufladung der Teilchen ermittelt wurde, zeigt die Modellrechnung für 40 nm-Teilchen eine Aufladung von ca. 80 Elementarladungen. Es müssen also gewisse Verlustmechanismen berücksichtigt werden:

Eine genauere Abschätzung (siehe [111]) zeigt, daß nahezu alle überthermischen Elektronen das emittierende Teilchen verlassen können, daß aber die Wahrscheinlichkeit für einen Wiedereinfang durch benachbarte, ebenfalls aufgeladene Partikel  $\approx 50\%$  beträgt. Weitere mögliche Ursachen sind unvollständiges Absaugen der Partikel in der offenen Küvette sowie ein zu groß angenommenes Wechselwirkungsvolumen. Außerdem wird bei der Messung am polydispersen Aerosol durch große, nicht aufgeladene Partikel die im Durchschnitt gemessene Aufladung reduziert.

### III.5. MESSUNGEN AM MONODISPERSEN KOHLENSTOFF

Das oben beschriebene Modell erfaßt und reproduziert wesentliche Merkmale der Messungen. Da jedoch die Ergebnisse der Modellrechnung für jeweils eine Partikelgröße und nicht für eine polydisperse Größenverteilung gelten, wurden zur weiteren Überprüfung des Modells Messungen am monodispersen Graphit-Aerosol gemacht. Bei diesen Messungen wurde mit der geschlossenen Küvette gearbeitet. Wie bereits erwähnt, bietet sie den Vorteil, daß keine Materialverluste durch unvollständiges Absaugen auftreten können. Das ist beim monodispersen Aerosol wichtig, da hier die Partikelkonzentrationen deutlich geringer sind als beim polydispersen Aerosol. Als Nachteil muß man jedoch eine mögliche Aufladung der Küvettenwand durch diffundierende Elektronen sowie Photoemission von der Quarzwand bei höheren Energiedichten in Kauf nehmen.

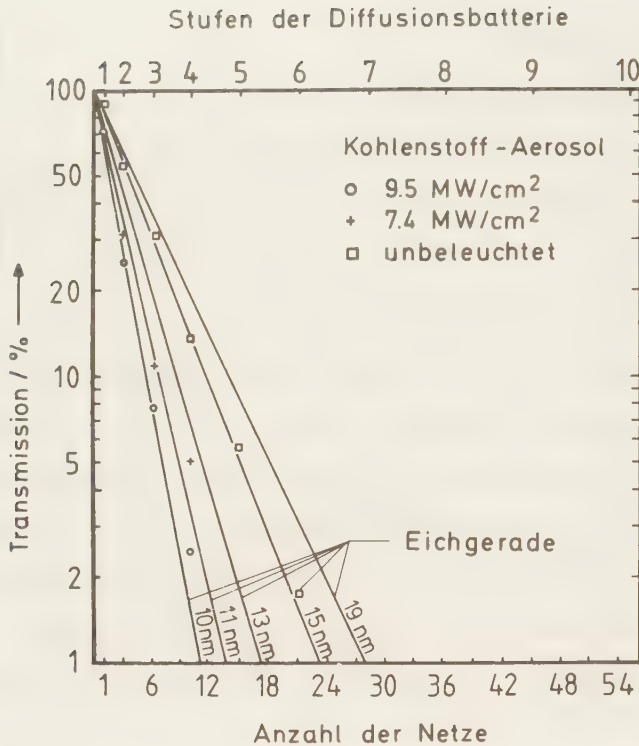


Abb. III.7: Abnahme des Durchmessers bei verschiedenen Energiedichten des Farbstofflasers für monodisperse Teilchen

### III.5.1. ABNAHME DES PARTIKELDURCHMESSERS

Thermische Emission findet erst bei höheren Temperaturen statt, bei denen auch bereits erste Abdampfverluste auftreten können. Daher bedeutet der Nachweis einer Abnahme des Partikeldurchmessers eine sehr gewichtige Bestätigung des oben beschriebenen Modells für die thermische Emission.

Es wurden monodisperse Teilchen mit Durchmessern  $d_p = 15 \text{ nm}$  bzw.  $25 \text{ nm}$  mittels des Klassifizierers ausgewählt und durch die geschlossene Küvette zur Diffusionsbatterie geleitet. Dort wurde für das unbeleuchtete Aerosol dieser Durchmesser durch Messung mit dem Kernzähler an den verschiedenen Stufen der Diffusionsbatterie bestätigt. Die Durchflußmenge beträgt  $3,75 \text{ l/min}$ , das entspricht bei einem Innendurchmesser des Rohres von  $12 \text{ mm}$  einer Strömungsgeschwindigkeit von  $55,3 \text{ cm/s}$ . Bei einer Repetitionsrate von  $20 \text{ Hz}$  wird nur ein Bruchteil des Aerosol beleuchtet und zwar

$$\frac{60 \text{ s} \cdot 20 \text{ Hz} \cdot 0,096 \text{ cm}^3}{3,75 \text{ l}} = 3,1 \% \quad (\text{III.28})$$

bei einem Fokusvolumen von  $0,096 \text{ cm}^3$ . D.h. die Mehrzahl der Partikel zeigt, da unbeleuchtet, unveränderte Eigenschaften, und eine mögliche Radiusänderung kann nur mit dem Aerosolelektrometer gemessen werden, da nur die beleuchteten

Teilchen aufgeladen sind. Bei dieser Messung spielt jedoch der Grad der Aufladung keine Rolle, da zur Größenbestimmung nur die relative Transmission als Funktion der Anzahl der Netze in der Diffusionsbatterie aufgetragen wird (siehe Abb. III.7). Eine mehrfache Aufladung wird bei der %-Bildung wieder kompensiert, allerdings werden, falls verschiedene Aufladungen vorliegen, höher geladene Teilchen stärker gewichtet.

Die Ergebnisse für die 15 nm-Partikel bei Beleuchtung mit Licht von 500 nm Wellenlänge sind in Abb. III.7 dargestellt. Man erkennt, daß die Verteilung der unbeleuchteten Partikel recht genau der Eichgeraden für 15 nm folgt. Die durch den Laser bei 500 nm aufgeladenen Teilchen sind deutlich kleiner und zwar ca. 11 nm bei 7,4 MW/cm<sup>2</sup> und 10 nm bei 9,5 MW/cm<sup>2</sup>. Das leichte Abweichen des letzten Meßpunktes zu größeren Durchmessern bei den beiden Meßreihen deutet darauf hin, daß nicht alle geladenen Teilchen gleich groß sind, sondern auch noch einige größere existieren.

Auch bei den Partikeln mit 25 nm Durchmesser beobachtet man eine deutliche Verringerung der Größe aufgrund der Laserbeleuchtung. Die Ergebnisse der Modellrechnung (siehe Abb. III.5) zeigen, daß man für beide Partikelgrößen bei Leistungsdichten zwischen 5 und 10 MW/cm<sup>2</sup> im Bereich des Plateaus liegt. Wie oben bereits erwähnt, kennzeichnet dieses Plateau in etwa den Bereich der Verdampfungskühlung, so daß in beiden Fällen die gemessene Verringerung der Teilchengröße eine wichtige Bestätigung des Modells der thermischen Emission ist.

Zur Kontrolle wurde das durch den Erzeugungsprozeß aufgeladene Aerosol vom Klassifizierer ( $d_p = 25$  nm) direkt auf die Diffusionsbatterie gegeben und mit Kernzähler und Aerosolelektrometer jeweils der Durchmesser bestimmt. Es zeigt sich, daß die Abweichungen zwischen beiden Meßmethoden für diese Partikelgröße in etwa 2 nm betragen, wobei vom Aerosolelektrometer der größere Partikeldurchmesser gemessen wird. Damit ist gezeigt, daß bei der oben beschriebenen Messung Kernzähler und Elektrometer wechselweise benutzt werden dürfen, und daß die beobachtete Abnahme des Durchmessers in jedem Fall richtig, evtl. sogar noch etwas größer ist.

### III.5.2. ENERGIEDICHTEABHÄNGIGE DURCHSCHNITTLADUNG

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die durchschnittliche Aufladung verschieden großer, monodisperser Aerosole als Funktion der Energiedichte gemessen. Ziel war ein Vergleich gemessener Daten mit den berechneten Resultaten der Abb. III.5.

Bei Variation der Energiedichte des Lasers wurde mit dem Aerosolelektrometer der elektrische Strom  $I_+$  der positiv geladenen Partikel gemessen. Gleichzeitig wurde mit dem Kernzähler die mittlere Partikelkonzentration gemessen, um evtl. Schwankungen bei der Erzeugung der Partikel zu korrigieren. Der Kernzähler erfaßt kleinere Teilchen weniger gut. Daher wurde in einem Vorversuch der Erfassungsgrad des Kernzählers bestimmt, indem einfach positiv geladene Teilchen einer bestimmten Größe (aus dem elektrostatischen Klassifizierer) auf das Elektrometer gegeben wurden. Der dort gemessene Strom  $I_+$  dividiert durch den Durchfluß ( $Q = 3,75 \text{ l/min}$ ) und die Elementarladung ergibt die Partikelkonzentration. Teilt man das Zählergebnis des Kernzählers durch diesen Wert, so erhält man den Erfassungsgrad des Kernzählers. Er wurde jeweils für die verwendeten Kohlenstoff-Partikelgrößen bestimmt (z.B.  $d_p = 15 \text{ nm} : 57 \%$ ;  $25 \text{ nm} : 78 \%$  etc.).

Weiterhin ist zu beachten, daß nur ein Bruchteil der Teilchen auch beleuchtet wurde. Bei einem Durchfluß von  $2,75 \text{ l/min}$  beim eigentlichen Experiment, einer Repetitionsrate von 20 Hz und einem Fokusvolumen von  $0,096 \text{ cm}^3$  errechnet man hierfür einen Bruchteil von 4,2 %.

Dividiert man nun die sich aus dem Elektrometersignal ergebende Konzentration von Elementarladungen (unter Berücksichtigung der 4,2 %) durch die mit dem Kernzähler gemessene und bzgl. des Erfassungsgrades korrigierte Partikelkonzentration, so erhält man die durchschnittliche Aufladung eines Teilchens bestimmter Größe bei gegebener Energiedichte.

Die Ergebnisse der Messungen sind für die Teilchengrößen 15, 25, 40 und  $50 \text{ nm}$  in Abb. III.8 im linearen Auftrag dargestellt. In der logarithmischen Darstellung hat man parallele Geraden mit einer Steigung von ca. 1,6. Auch die Modellrechnung zeigt im Bereich zwischen 3 und  $12 \text{ MW/cm}^2$  für die genannten Partikelgrößen einen parallelen Verlauf der Aufladungskurven. Nur die  $50 \text{ nm}$ -

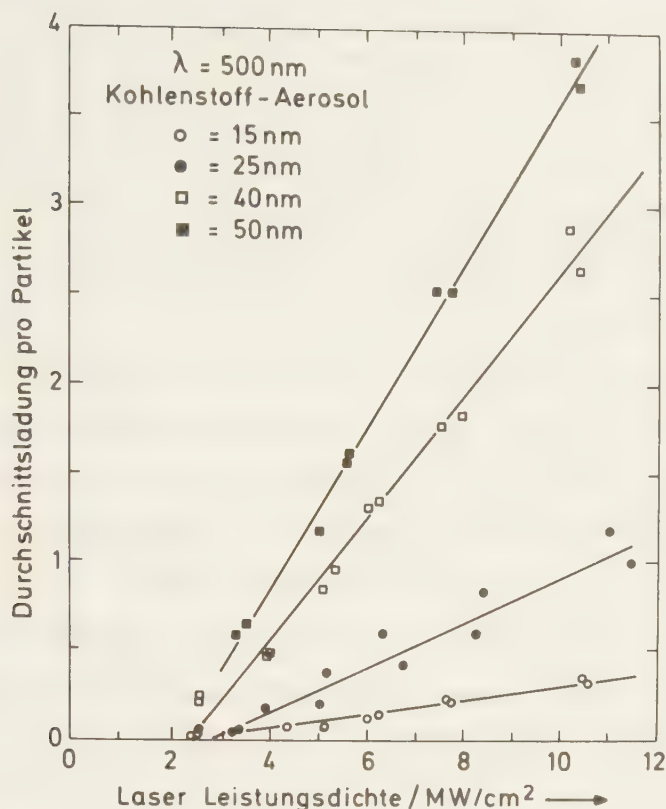


Abb. III.8: Relative Aufladung verschieden großer Teilchen als Funktion der Leistungsdichte (Pulsdauer  $\approx 10^{-8} \text{ s}$ )

Kurve könnte bei geringen Energiedichten Schnittpunkte mit den anderen Kurven haben. Wegen der Unsicherheit bzgl. der Energiedichte-Skala (s.o.) kann aber auch ein Meßbereich erfaßt sein, in dem auch das Modell keine Kreuzungspunkte mehr, sondern nur parallelen Verlauf vorhersagt.

Als Übereinstimmung ist also festzuhalten, daß die logarithmische Darstellung parallele Geraden zeigt, die für 15, 25, 40 nm ( $\frac{15}{25} \approx \frac{25}{40} \approx 0,6$ ) auch nahezu äquidistant liegen. Die Geraden für größere Partikel liegen über denen für kleinere.

Keine Übereinstimmung beobachtet man in bezug auf die Steigung ( $\approx 1,6$  bzw.  $\approx 0$ ) und den Grad der Aufladung (0,1 ... 4 bzw. 10 ... 100). Als mögliche Erklärungen kommen neben den bereits erwähnten Rekombinationsverlusten mehrere Effekte in Betracht.

Bei den Experimenten lag die Partikeldichte zwischen  $10^4$  und  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , während bei den Modellrechnungen nur ein einziges Teilchen ohne Nachbarn und Küvettenwände berücksichtigt wurde. Ist die freie Weglänge der abdampfenden Kohlenstoff-Atome im umgebenden Stickstoff ( $\approx 10^{-6} \text{ cm}$ ) vergleichbar zum Par-

tikelradius, so kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Rekondensation eintreten, d.h. das Kohlenstoff-Atom kehrt nach einem oder mehreren Stößen zum emittierenden Teilchen zurück. Dadurch wird der Kühleffekt verringert, die Temperatur des Teilchens weiter erhöht und so eine Abweichung vom rechnerisch ermittelten Plateau bewirkt. Ein weiterer Effekt ist die Emission von Photoelektronen von den beleuchteten Quarzwänden der geschlossenen Küvette, die eine erfolgte Aufladung z.T. kompensieren kann.

Völlig ungeklärt ist auch der Einfluß, den thermisch emittierte Elektronen haben, die wegen der größeren Mobilität das Wechselwirkungsvolumen verlassen und sich auf den Innenwänden des Quarzrohres anlagern können. Eine derartige Aufladung könnte, ähnlich wie elektrostatische Linsen in der Elektronenoptik, eine fokussierende Wirkung auf die geladenen Teilchen im Rohr haben.

Erste Versuche mit einer Aluminium-Elektrode, die außen am Quarzrohr befestigt war und auf unterschiedlichen auch zeitlich veränderlichen Potentialen gehalten wurde, zeigten, daß eine sich ändernde Ladungsverteilung auf den Rohrwänden einen deutlichen Einfluß auf das Signal hat. Hier müssen aber noch weitere Experimente mit geeignet konstruierten Zellen unternommen werden, um diese Zusammenhänge zu klären.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre eine thermisch unterstützte Photoemission, die bereits im 2. Kapitel angesprochen wurde. Denn betrachtet man in Abb. III.8 die Aufladung der 25 bzw. 50 nm Partikel bei  $11 \text{ MW/cm}^2$ , so sieht man, daß bei Verdopplung der Größe sich die Aufladung vervierfacht. Das ist typisch für Photoemission, die ja proportional zur beleuchteten Fläche  $\pi r^2$  ist. Berechnet man aber bei der benutzten Photonenenergie von 2,5 eV die Quantenausbeute, so kommt man auf  $\eta \approx 10^{-6}$ , ein Wert der für einen Photoemissionsprozeß viel zu hoch liegt. (In [112] ist  $\eta \ll 10^{-7}$  angegeben.) Es besteht aber die Möglichkeit, daß die aufgeheizten Partikel (in einem 1-Photonen-Prozeß) durch Absorption eines 2,5 eV-Photons aus dem Boltzmann-Schwanz (s.o.) photoemittieren. Auch hier kann eine endgültige Klärung nur durch Experimente erfolgen, bei denen störende Einflüsse der Zellenwände auszuschließen sind.

## III.6. MESSUNGEN AN ANDEREN AEROSOLEN

Beim Graphit erreicht man aufgrund der Materialeigenschaften sehr hohe Temperaturen, die eine thermische Emission erst ermöglichen. Daher war die Frage zu klären, ob auch andere Aerosole, die für gezielte Abscheideprozesse wichtig sind, oder in technischen Prozessen als Verunreinigungen durch elektrostatische Filtration entfernt werden müssen, mit dem beschriebenen Verfahren aufgeladen werden können.

| Material                                                     | Sichtbar<br>(500 nm)  | UV<br>(308 nm) | Bemerkung                                           |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> (Aerosil200)                                | —                     | +              | Größe $\approx 11\text{ nm}$<br>monodispers = 11 nm |
| TiO <sub>2</sub> (Degussa)                                   | —                     | +              |                                                     |
| TiO <sub>2</sub> (PKP09044Anatas)                            | —                     | +              |                                                     |
| Carbonyleisenoxid 25 m <sup>2</sup> /g                       | + $n \approx 4$       | +              |                                                     |
| Carbonyleisenoxid 80 m <sup>2</sup> /g                       | + $n \approx 4$       | +              |                                                     |
| SICOTRANS – orange(BASF)                                     | + $n \approx 4$       | +              | polydispers<br>schwarz, polydispers                 |
| NiO(Merck)                                                   | —                     | +              |                                                     |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                            | —                     | +              |                                                     |
| Pyrolyse von Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>bei 480 °C | —                     | +              |                                                     |
| SiC (Wacker, Kempten)                                        | —                     | +              |                                                     |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Wacker)                      | negative<br>Aufladung | +              | neue Teilchen erzeugt;<br>Photochemie               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Degussa)                     |                       | +              |                                                     |
| Dieselaerosol                                                |                       | +              |                                                     |
| Cadmium                                                      |                       | +              |                                                     |
| Zink                                                         |                       | ++             |                                                     |

Tab. 1: Emissionseigenschaften verschiedener Aerosole im Sichtbaren und UV

Zur Aerosolherstellung wurden je nach Material verschiedene Verfahren angewandt. Einige Materialien wurden, wie beim Graphit, durch Abfunken in die Aerosolphase gebracht (z.B. Zink). Viele der untersuchten Oxide, Nitride und Carbide wurden in destilliertem Wasser suspendiert und dann durch Zerstäuben der Suspension mit anschließendem Verdampfen des Wassers ins Trägergas ( $N_2$ ) gebracht. Zink- und Cadmium-Aerosole wurden auch durch direktes Verdampfen in einem Röhrenofen ( $T \leq 1200\text{ }^{\circ}C$ ) und anschließende Abkühlung hergestellt [113]. Für erste Untersuchungen am Dieselaerosol wurde dieses direkt nach einem Verbrennungsmotor aufgefangen.

Die Aerosole wurden in der geschlossenen Küvette mit Laserstrahlung sowohl im sichtbaren ( $500\text{ nm}$ ) als auch im UV (XeCl:  $308\text{ nm}$ ) beleuchtet. In beiden Fällen lag die Leistungsdichte in etwa bei  $10\text{ MW/cm}^2$ . Die Repetitionsrate betrug 20 Hz. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt, wobei jeweils angegeben ist, ob eine Emission bzw. Aufladung bei der entsprechenden Wellenlänge beobachtet werden konnte (+) oder nicht (-).

Man erkennt, daß mit  $308\text{ nm}$  alle untersuchten Aerosole aufgeladen werden konnten. Beim Dieselaerosol und auch bei Experimenten mit Raumluft wurden allerdings gleichzeitig photochemische Reaktionen eingeleitet, die zu einem Anwachsen der Teilchenzahl (im Kernzähler beobachtet) führten. In vielen Fällen zeigte sich im UV der bereits erwähnte nachteilige Einfluß der Küvettenwände, die durch Photoemission bei höheren Energiedichten eine negative Aufladung des Aerosols bewirken. Im doppeltlogarithmischen Datenauftrag zeigt sich daher häufig ein Maximum, d.h. bei geringen Energiedichten wird das Aerosol positiv aufgeladen, bei höheren Energiedichten wird diese Aufladung aber durch Photoelektronen von der Küvettenwand überkompensiert und man erhält z.T. sogar negative Signale.

Im Sichtbaren lassen sich wesentlich weniger Materialien aufladen, man beobachtet jedoch, falls eine Aufladung möglich ist, ein vergleichbares Verhalten wie beim Kohlenstoff. Z.B. betrug die Steigung der Aufladekurven in doppeltlogarithmischer Darstellung in etwa 4.

In einigen Fällen wurden auch Filterversuche mit mehreren Elektrofiltern unternommen, die eine deutliche Reduzierung der Teilchenzahl im Aerosolstrom von bis zu 25 % zeigten. Dabei wurden mit dem Elektrofilter nach der Emissions-

zelle die vom Laser aufgeladenen Teilchen entfernt, was zu einer Verringerung des Zählergebnisses beim Kernzähler führte.

Damit ist klar, daß das beschriebene Verfahren zur Emission bzw. Aufladung bei Aerosolen nicht nur auf Kohlenstoff beschränkt ist. Es ist in jedem Einzelfall zu prüfen, in welchem Wellenlängenbereich gearbeitet werden kann und welche Nebeneffekte bei anderen Wellenlängen auftreten. Hier sind weitere Experimente sowie detailliertere Untersuchungen notwendig.

Abschließend ist festzustellen, daß das Modell der thermischen Emission nach Aufheizung durch die Laserstrahlung die Experimente in vielen Punkten (z.B. Anstiegsverhalten, Radiusabnahme etc.) richtig beschreiben kann. Da dies die ersten Messungen sind, bei denen Aerosole mit Laserlicht zur Elektronenemission angeregt und damit aufgeladen wurden und auch die ersten Experimente, bei denen eine Aufladung des Kohlenstoff-Aerosols im Sichtbaren erreicht wurde, ist klar, daß noch viele weitere Untersuchungen nötig sind und daß eine bessere modellmäßige Beschreibung mehr Parameter als nur die thermischen berücksichtigen muß.

## IV. PYROELEKTRISCHER DETEKTOR ZUR MESSUNG DES ENERGIEAUSTAUSCHES AN OBERFLÄCHEN

### IV.1. MOTIVATION

Bei vielen Oberflächenprozessen wie z.B. Gasphasenabscheidung (CVD) [12, 9], laserinduzierter Desorption [73, 74], Oberflächenreaktionen oder Molekularstrahlstreuung an Oberflächen [77, 114] wird Energie mit der Oberfläche ausgetauscht, d.h. je nach Prozeß gewinnt oder verliert die Oberfläche Energie. In vielen Fällen kann man diesen Energieaustausch berechnen, z.B. wenn bei Desorptionsexperimenten die Zahl der desorbierten Teilchen und die Adsorptionswärme bekannt sind. Bei Molekularstrahl-Streuexperimenten kann der Energieübertrag indirekt gemessen werden [115], wenn die Strahlparameter wie Geschwindigkeit (Translationstemperatur) bzw. kinetische Energie und innere Energie (Rotations- und Vibrationstemperatur) vor und nach der Streuung bekannt sind bzw. gemessen werden.

In allen Fällen wäre es ein großer Vorteil, wenn man den Energieübertrag zur Oberfläche direkt messen könnte. Bei der laserinduzierten Gasphasenabscheidung ließe sich klären, ob ein in der Gasphase aktivierter Molekülkomplex sich auf der Oberfläche in einer endothermen oder exothermen Reaktion abscheidet. (Eine exotherme Abscheidungsreaktion unter Berücksichtigung der freien Energie ist stets erlaubt, während eine endotherme Abscheidung durch eine Erhöhung der Entropie, d.h. eine Fragmentierung, getrieben werden muß.)

Die Möglichkeit einer solchen direkten Messung bietet sich bei Benutzung des polymeren Elektrets Polyvinylidenfluorid (PVDF) [116, 117], das seit längerer Zeit bekannt und seit ca. 10 Jahren erhältlich ist [118, 119]. Die PVDF-Folien zeichnen sich durch einfache Handhabbarkeit und extreme mechanische Belastbarkeit aus. Sie zeigen nach entsprechender Vorbehandlung piezo- und pyroelektrische Eigenschaften, die bisher nur bei spröden Werkstoffen wie Quarz oder Keramik beobachtet wurden (siehe z.B. [120, 121]). Diese Materialien werden seit langem zur Energiemessung bei Lasersystemen benutzt (siehe z.B. [122, 123, 124]. Allgemeines über pyroelektrische Detektoren findet man in [125, 126, 127]). Eine dünne Metallisierung auf beiden Seiten der Folie hat zwei Funktionen. Zum einen stellt sie den elektrischen Kontakt dar, der nötig ist, um die über den pyroelektrischen

Effekt erzeugten Ladungen nachweisen zu können. Zum zweiten hat man damit direkt die Oberfläche, an der Reaktionen bzw. Streuprozesse stattfinden können. Im Fall der Gasphasenabscheidung würde man diese direkt auf der metallischen Oberfläche des pyroelektrischen Detektors durchführen. Die in einer exothermen Reaktion frei werdende Wärme diffundiert sehr schnell durch die dünne ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) Metallschicht in das pyroelektrische Material und erzeugt hier über den pyroelektrischen Effekt Ladungsträger, die nachgewiesen werden.

Ein solcher Detektor wurde zum ersten Mal von Coufal [128, 129, 130] vorgeschlagen und realisiert. Er wurde zunächst anstelle keramischer Detektoren in der photoakustischen Spektroskopie [131] bzw. Mikroskopie [132] eingesetzt, eignet sich aber für viele andere Anwendungen wie z.B. Messung des Temperaturleitwertes  $D$  dünner Schichten [133], Messungen beim "Laser Annealing" [134] und bei laserinduzierten Desorptionsexperimenten [135]. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Idee aufgegriffen und ein eigenes Detektorsystem einschließlich der nötigen elektronischen Komponenten entwickelt, mit dem dann Molekularstrahl-Streuexperimente mit schweren Molekülen [77] sowie Atomstrahl-Streuexperimente mit Edelgasen durchgeführt wurden. Hierbei wurde erstmalig auch eine Abkühlung der Metalloberfläche durch Molekularstrahlstreuung beobachtet, die sich in Abhängigkeit von der benutzten Gasart unter ganz bestimmten Strahlbedingungen zeigt. Ähnliche Experimente anderer Gruppen mit kristallinen pyroelektrischen Detektoren [136, 137, 138, 139] bzw. PVDF-Detektoren [140, 141] zeigten bei Benutzung von  $\text{SF}_6$  stets nur Erwärmung der Detektoroberfläche.

Im vorliegenden Kapitel wird zunächst der pyroelektrische Detektor in seiner Funktionsweise beschrieben und danach werden einige Streuexperimente vor allem mit Xenon dargestellt.

#### IV.2. DER PYROELEKTRISCHE EFFEKT

Pyroelektrische Materialien zeigen bei Änderung ihrer Temperatur bzw. ihres Energieinhalts eine Oberflächenladung, die proportional zur Temperatur- bzw. Energieänderung ist. Sie wird hervorgerufen durch permanente Dipole, die im pyroelektrischen Material orientiert sind, im Normalfall aber durch Oberflächenladungen kompensiert sind. Ändert sich mit einer Temperaturänderung das Dipolmoment, so ist diese Kompensation nicht mehr vollständig und man mißt

in Richtung der Dipole eine Spannung proportional der Temperaturänderung. Man unterscheidet Pyroelektrizität 1. Art ("wahre Pyroelektrizität") und 2. Art ("falsche Pyroelektrizität").

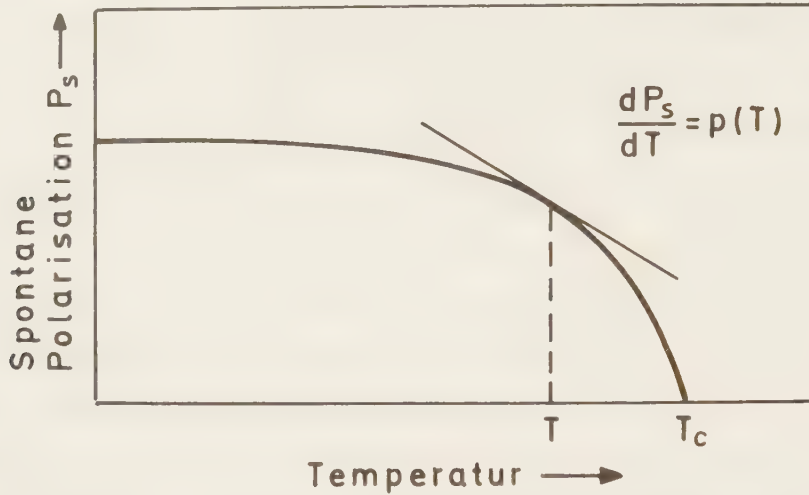


Abb. IV.1: Spontane Polarisation eines pyroelektrischen Materials als Funktion der Temperatur

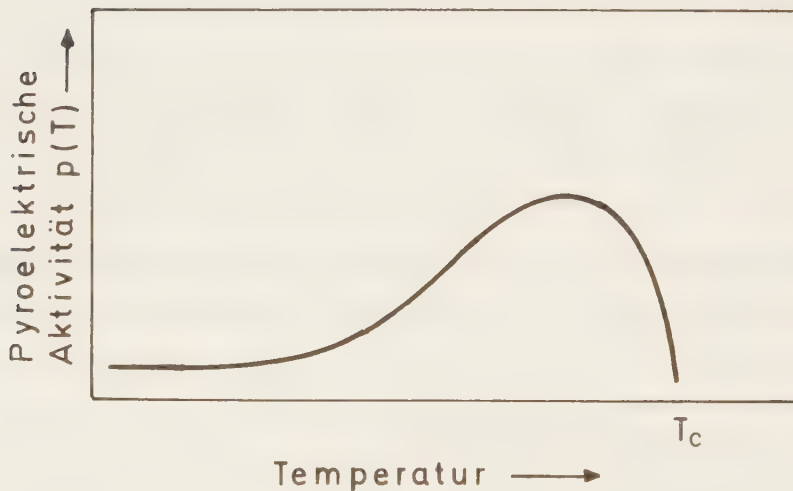


Abb. IV.2: Pyroelektrische Aktivität als Funktion der Temperatur für ein pyroelektrisches Medium 1. Art

Im ersten Fall geht man davon aus, daß im Material eine spontane Polarisation vorhanden ist, die mit steigender Temperatur durch Umorientierung der

elementaren Dipole abnimmt und beim Erreichen der Curie-Temperatur ganz verschwindet. Am Curie-Punkt sind die elementaren Dipole statistisch orientiert, so daß sich keine makroskopische Polarisierung des Materials zeigt (siehe Abb. IV.1). Die pyroelektrische Aktivität  $p(T)$  ist gleich der Ableitung der spontanen Polarisierung  $P_s$  nach der Temperatur

$$p(T) = \frac{\partial P_s}{\partial T} , \quad (IV.1)$$

und der so erzeugte, im Außenkreis zu beobachtende Strom ist

$$I = A_d \frac{\partial P_s}{\partial t} = p(T) A_d \frac{\partial T}{\partial t} , \quad (IV.2)$$

wobei  $A_d$  die Detektorfläche ist. Abb. IV.2 zeigt den sich aus diesen Überlegungen ergebenden Verlauf von  $p(T)$ . Da die Pyroelektrizität 1. Art durch Umorientierung elementarer Dipole zustande kommt, wird sie bei konstantem Volumen des Detektors gemessen, im Gegensatz zur Pyroelektrizität 2. Art, die man auch als thermisch induzierte Piezoaktivität bezeichnen könnte. In diesem Fall brauchen keine elementaren Dipole im Material existieren, sondern nur ein makroskopisches Dipolmoment vorliegen. Dieses kann z.B. durch Ladungsträgerinjektion in ein Elektret erzeugt werden. Durch Deponieren von Energie kommt es im Material zu einer Erhöhung der Temperatur und das Material dehnt sich entsprechend aus. Dadurch kommt es auch zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte d.h. das Dipolmoment wird vergrößert. Dieser Effekt wird im Außenkreis des Detektors als Ladungsverschiebung bzw. als Strom registriert. Beim pyroelektrischen PVDF ist die Pyroelektrizität 2. Art bestimmend. Messungen von Hahn [142] zeigen, daß pyroelektrische und piezoelektrische Aktivität als Funktion der Temperatur beim PVDF exakt parallel verlaufen. Auch bei den meisten anderen Materialien ist die Pyroelektrizität 2. Art dominierend, selbst beim Turmalin, dem klassischen pyroelektrischen Werkstoff, beträgt ihr Anteil am Gesamtsignal 80...90 % [143].

Natürliche Pyroelektrika (z.B. Turmalin) haben ein hexagonales Gitter und sind durch das Fehlen eines Inversionszentrums gekennzeichnet, während die ebenfalls hexagonalen Piezoelektrika durch eine polare Achse charakterisiert werden [121]. In Abb. IV.3 ist die Tatsache, daß Pyroelektrika stets auch piezoelektrisch sind, veranschaulicht. Im Fall des pyroelektrischen Materials liegt wegen des Fehlens eines Inversionszentrums ein Dipolmoment in der hexagonalen Elementarzelle

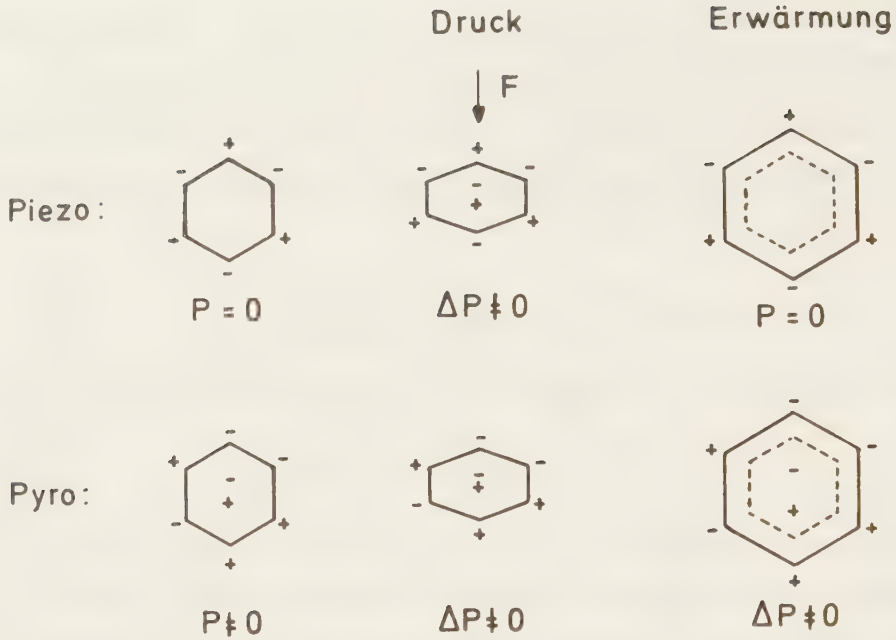


Abb. IV.3: Veranschaulichung der Tatsache, daß pyroelektrisches Verhalten Piezoelektrizität einschließt, aber nicht notwendigerweise die Umkehrung gilt

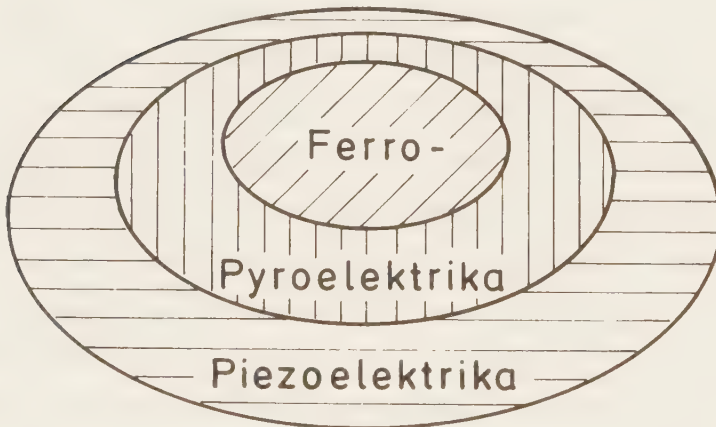


Abb. IV.4: Die Stoffklasse der Pyroelektrika ist Teilmenge der Piezoelektrika

vor. Dieses Dipolmoment kann sowohl durch äußeren Druck in Richtung des Dipols als auch durch isotrope Ausdehnung des Materials infolge von Erwärmung verändert werden. Bei piezoelektrischen Werkstoffen hat man aufgrund der Symmetrie kein elementares Dipolmoment. Es kann aber durch Druck, nicht aber durch Erwärmung hervorgerufen werden.

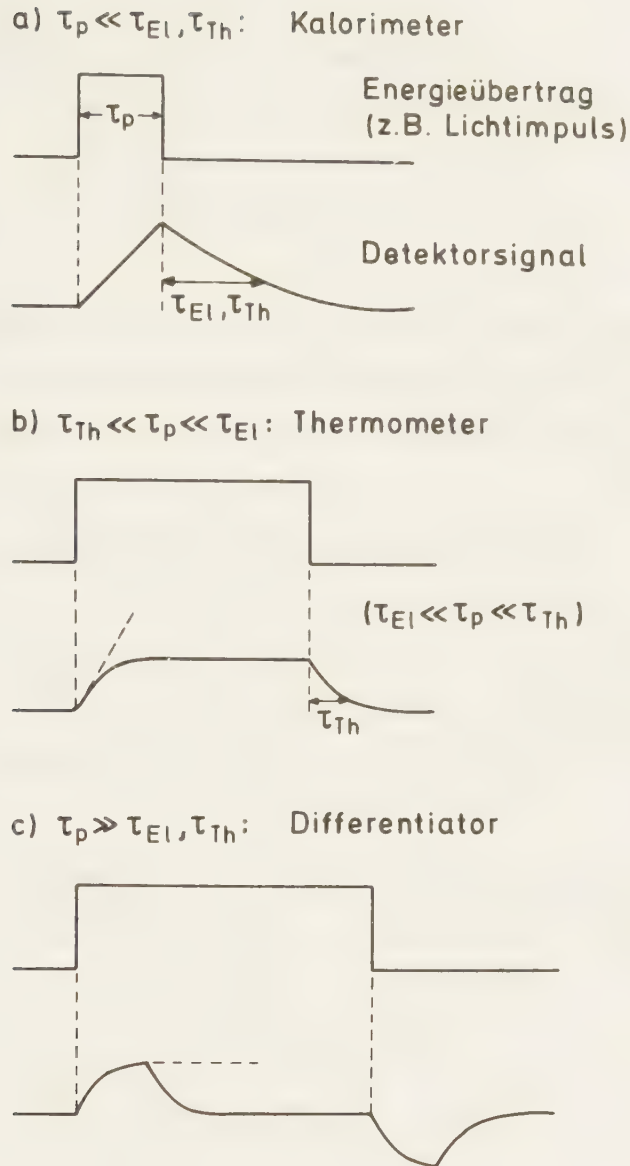


Abb. IV.5: Verschiedene Signalverläufe pyroelektrischer Detektoren in Abhängigkeit von thermischer und elektrischer Zeitkonstante sowie Pulsdauer

Pyroelektrische Materialien reagieren nur auf **Änderungen** von Temperatur bzw. Energieinhalt. Dies wird klar, wenn man überlegt, daß das im Material vorliegende Dipolmoment im statischen Fall durch Oberflächenladungen kompensiert wird (s.o.). Ändert man den Zustand des Materials, so ist diese Kompensation nicht mehr vollständig und man beobachtet ein Signal, welches aber nach längerer

Zeit gleichfalls durch weitere Oberflächenladungen neutralisiert wird. Zusätzlich treten Wärmeverluste durch Ableitung an die Halterung und Umgebung und Ladungsverluste durch Ableitung im äußeren Stromkreis auf, die das Signal nach Erreichen eines Maximalwertes wieder abfallen lassen.

Es gibt daher 3 für die Signalentstehung wichtige Zeitkonstanten (siehe Abb. IV.5):

- Die Zeitkonstante bzw. Zeitdauer des zu messenden Signals  $\tau_P$  (Licht-, Wärmeimpuls oder auch Dauer einer Oberflächenreaktion)
- Die thermische Zeitkonstante der Wärmeableitung vom Zentrum des Detektors an die Halterung oder an die Umgebung  $\tau_{Th}$
- Die elektrische Zeitkonstante von Nachweiselektronik und Detektor  $\tau_{El}$ . Sie ist im wesentlichen bestimmt durch die Detektorkapazität  $C_D$  (plus evtl. vorhandener Leitungskapazität) und dem Eingangswiderstand  $R$  der Elektronik.  $\Rightarrow \tau_{El} = R \cdot C_D$

Der Einfluß dieser 3 Zeitkonstanten auf die Signalform ist in Abb. IV.5 angedeutet.

- $\tau_P \ll \tau_{El}, \tau_{Th}$ : Sind die elektrische und thermische Zeitkonstante wesentlich länger als die Dauer des Impulses, so bleibt die deponierte Energie während der betrachteten Zeit im Detektormaterial und auch die daher erzeugten Ladungen bleiben auf der Detektorkapazität. Man beobachtet ein Signal proportional zum Integral über den Puls. Der Abfall des Signals nach Abklingen des Pulses wird durch die kürzere der beiden Zeitkonstanten  $\tau_{El}$  bzw.  $\tau_{Th}$  bestimmt. Der Detektor integriert über den Energieübertrag, wird also als **Kalorimeter** benutzt.
- $\tau_{Th} \ll \tau_P \ll \tau_{El}$ : Der Signalanstieg verläuft zunächst linear, wie im oben beschriebenen Fall. Da  $\tau_{Th}$  aber klein ist, erreicht man recht rasch eine Situation, in der die an die Halterung abgeleitete Energie (Wärme) pro Zeiteinheit gleich der durch den Puls deponierten Energie pro Zeiteinheit ist. Der Energieinhalt des Detektors ändert sich also nicht mehr und man beobachtet ein konstantes Signal, das nach Abklingen des Pulses mit  $\tau_{Th}$  zurückgeht. Der Detektor zeigt ein Signal proportional zu seiner Temperatur, wird also als **Thermometer** benutzt.

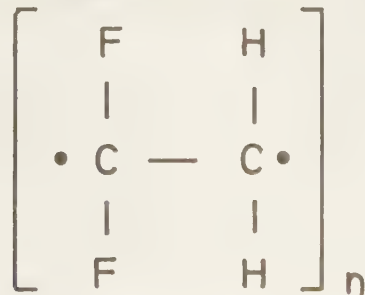
- $\tau_{El} \ll \tau_P \ll \tau_{Th}$ : Der Signalverlauf ist wie im vorhergehenden Fall. Der Detektor wird stetig aufgeheizt, es gehen aber wegen der kurzen elektrischen Zeitkonstante bereits Ladungen über den Außenkreis verloren. In diesem Fall sieht man ein Signal proportional zur Aufheizrate.
- $\tau_P \gg \tau_{El}, \tau_{Th}$ : Das Signal verhält sich zunächst wie im vorhergehenden Fall. Nach Erreichen des Plateaus aufgrund der kürzesten Zeitkonstante sorgt jedoch die zweite Zeitkonstante dafür, daß das Signal wieder auf Null zurückgeht. Erst beim Abklingen des Pulses sieht man wieder ein Signal, diesmal aber in umgekehrter Richtung. Der Detektor zeigt also das "differenzierte Signal" des Pulses.

Sämtliche hier geschilderten Fälle können mit dem Detektor beobachtet werden (s.u.).

Es ist wichtig, festzustellen, daß nur in einem der beschriebenen Fälle das beobachtete Signal proportional zur Temperaturänderung  $dT/dt$  des Detektors ist, was vielfach als Charakteristikum pyroelektrischer Detektoren aufgeführt wird.

#### IV.3. DAS PYROELEKTRISCHE MATERIAL POLYVINYLIDENFLUORID (PVDF)

Die Folien bestehen aus langen Ketten von PVDF mit der Monomereinheit



Bisher sind 5 verschiedene Phasen bekannt, von denen die beiden wichtigsten die polare  $\beta$ -Form und die unpolare  $\alpha$ -Form sind [144]. Die hohe Elektronegativität der beiden Fluor-Atome, die im Tetraederwinkel zum Kohlenstoff hin angeordnet sind, erzeugt ein starkes Dipolmoment in Richtung vom Schwerpunkt der Fluor-Atome zum Kohlenstoff hin.

In der  $\alpha$ -Phase sind in der Kette aufeinanderfolgende Dipole aber um  $120^\circ$  versetzt und zusätzlich sind je zwei Ketten so zueinander orientiert, daß sich kein makroskopisches Dipolmoment ergibt, wie Abb. IV.6, IV.7 zeigen. Durch uniaxiales Recken der Folie werden die Ketten gestreckt, so daß alle Dipole einer

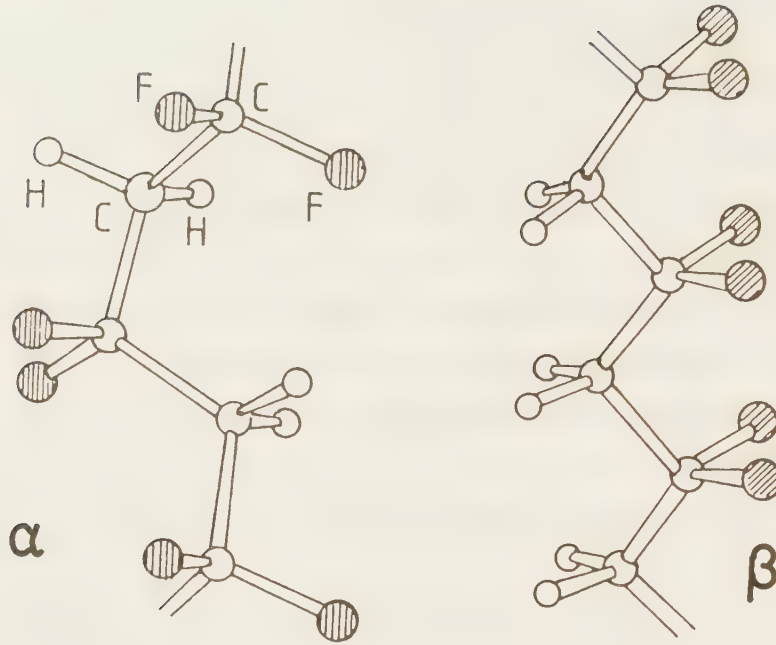


Abb. IV.6: Die beiden wichtigsten Phasen des PVDF, polare  $\beta$ - und unpolare  $\alpha$ -Phase

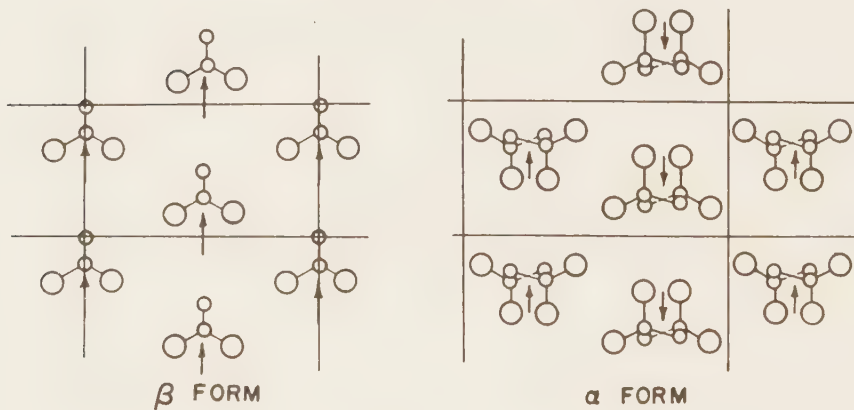


Abb. IV.7: Anordnung der beiden Phasen im Kristallgitter  
[144]

Kette in dieselbe Richtung weisen. Legt man zusätzlich bei höherer Temperatur ( $\approx 130^\circ\text{C}$ ) ein statisches elektrisches Feld an, so werden die verschiedenen Ketten orientiert. So erreicht man den Übergang zur kristallinen, polaren  $\beta$ -Phase. (siehe Abb. IV.6, IV.7)

Im Betrieb darf die Folie nicht längere Zeit auf Temperaturen über  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten werden, da sich dann die Ketten wieder umorientieren und die Polung zerstört wird.

Die so bearbeitete Folie wird beidseitig mit elektrischen Kontakten in Form einer flächendeckenden Aluminium-Metallisierung versehen. Sie zeigt sowohl in Foliengerichtung als auch senkrecht dazu den piezoelektrischen Effekt sowie dessen Umkehrung (Elektrostriktion). Außerdem beobachtet man die für den Detektor wichtige pyroelektrische Aktivität.

#### IV.4. BESCHREIBUNG DES DETEKTORS

##### IV.4.1. MECHANISCHER AUFBAU



*Abb. IV.8: Der Detektor bestehend aus HF-Halterung und Einsatz mit aufgespannter PVDF-Folie*

Experimente mit ersten Halterungen haben gezeigt, daß es sehr wichtig ist, die Folie straff einzuspannen. Ist die Folie nur locker gehalten, können Schallwellen recht gut eingekoppelt werden und man erhält über den Piezo-Effekt akustische Störsignale. (Eine lose gehaltene Folie läßt sich problemlos als Kondensatormikrofon mit "mittlerer Güte" verwenden.) Um diese Probleme zu vermeiden,

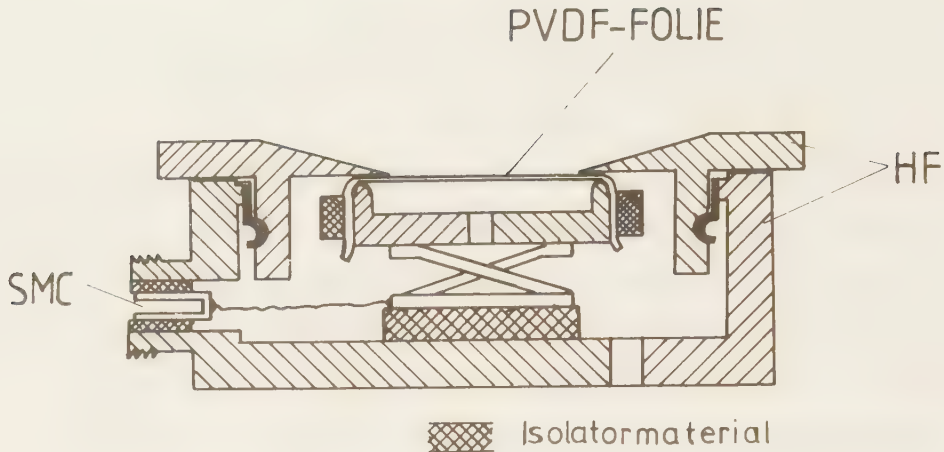


Abb. IV.9: Prinzipzeichnung der Folienhalterung

wurde eine trommelförmige Halterung konstruiert, über die die Folie mit einem Kunststoff- oder Keramikring in einer speziellen Vorrichtung gespannt wird. Eine Bohrung in der Mitte sorgt für den Druckausgleich beim Be- und Entlüften der Vakuumapparatur. Diese Einheit wird dann in eine Inficon-Hochfrequenz-Halterung eingesetzt (Abb. IV.8, IV.9). In der Molekularstrahlapparatur wurde diese HF-Halterung dann an einem Manipulator befestigt.

#### IV.4.2. ELEKTRONISCHE KONFIGURATION

Abb. IV.9 zeigt die Kontaktierung der eingespannten Folie. Die vordere bzw. äußere Seite ist mit dem Gehäuse und damit mit der Masse verbunden. Daher hat die HF-Halterung (elektrisch gesehen) auch keine Öffnung, sondern ist allseitig abgeschlossen und somit relativ gut gegen elektrische Störsignale abgeschirmt. Die rückwärtige Metallisierung der Folie ist über die Trommel und eine Blattfeder mit der Signalleitung verbunden. Der Anschluß an eine Koax-Leitung erfolgt über den Microdot-Stecker am Gehäuse. Beim Zuschneiden und Spannen der Folie ist darauf zu achten, daß man keinen Kurzschluß zwischen oberer und unterer Metallisierung durch Abscheren oder falsches Schneidwerkzeug produziert. Vor dem Einbau wurde daher stets die Kapazität der Folie gemessen, die bei ca.  $1 \text{ nF/cm}^2$  liegen muß. Beobachtet man hierbei einen meßbaren Parallelwiderstand, so ist das ein sicheres Zeichen für eine Beschädigung der Folie.

Die Flächenladungsdichte  $q(t)$  auf der Oberfläche eines pyroelektrischen De-

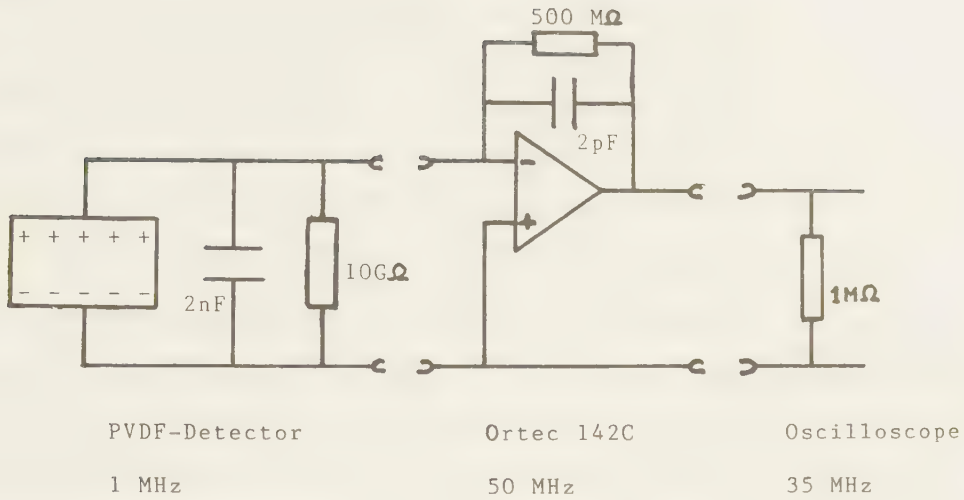


Abb. IV.10: Mögliche elektronische Konfigurationen des Detektorsystems. Es wurden Messungen sowohl mit als auch ohne Vorverstärker durchgeführt. (Der Widerstand von  $10\text{ G}\Omega$  wurde aus dem spez. Widerstand des PVDF von  $10^{13}\text{ }\Omega\text{cm}$  und den Detektorabmessungen berechnet.)

tektors ist [145, 146]

$$q(t) = \frac{1}{d} \int p(\vec{r}, t) \Theta(\vec{r}, t) d\vec{r} , \quad (\text{IV.3})$$

wobei  $d$  die Dicke des pyroelektrischen Materials,  $p$  der ortsabhängige pyroelektrische Koeffizient (Meßverfahren siehe [147]) und  $\Theta$  die lokale Temperaturänderung im Detektor ist. Nimmt man  $p$  als konstant an, so erhält man

$$q(t) = \frac{p}{d} \int \Theta(\vec{r}, t) d\vec{r} . \quad (\text{IV.4})$$

Das obige Integral ist bis auf einen Faktor  $\rho c_p$  gleich der Energieänderung  $\Delta U$  des pyroelektrischen Materials.

$$\Delta U(t) = \rho c_p \int \Theta(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (\text{IV.5})$$

Daher ist die Ladungsdichte des Detektors direkt proportional zur Änderung des Energieinhalts der Folie.

$$q(t) = \frac{p}{\rho c_p d} \Delta U(t) \quad (\text{IV.6})$$

Diese Ladung muß nun möglichst empfindlich nachgewiesen werden. Abb. IV.10 zeigt die Anordnung der dazu nötigen Komponenten, wie sie für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Detektorsystem verwendet wurden. Das polarisierte Medium des PVDF stellt eine Stromquelle mit paralleler Kapazität und Widerstand dar. Der Kondensator wird über den pyroelektrischen Effekt aufgeladen. Der Widerstand der Folie ist so hoch, daß über ihn keine Entladung erfolgt.

Man kann nun das Signal direkt über einen hochohmigen Oszilloskop-Eingang (Tektronix Differenz-Einschub mit  $1\text{ M}\Omega$ ;  $10\text{ }\mu\text{V}/\text{DIV}$ ) nachweisen. Eine andere Möglichkeit wäre, über den ladungsempfindlichen Vorverstärker (Ortec 142 C) mit anschließendem Hauptverstärker auf einem weniger empfindlichen digitalen Speicheroszilloskop das Signal zu beobachten. Für einen idealen Ladungsverstärker gilt folgende Gleichung [148]:

$$U_a = -\frac{Q}{(1 + \frac{1}{v_i})C_g + \frac{1}{v_i}C_e} \quad (\text{IV.7})$$

Dabei ist  $Q$  die Ladung am Eingang,  $C_e$  die Eingangskapazität (inklusive Detektor- und Kabelkapazität),  $C_g$  der Gegenkopplungskondensator des Operationsverstärker mit der internen Verstärkung  $v_i$  und  $U_a$  die Ausgangsspannung. Geht nun im Idealfall  $v_i \rightarrow \infty$ , so erhält man

$$U_a = -\frac{Q}{C_g} \quad (\text{IV.8})$$

unabhängig von der Eingangskapazität.

Eine andere Betrachtung liefert das gleiche Ergebnis: Da der nichtinvertierende Eingang des Operationsverstärkers in Abb. IV.10 auf Masse liegt, muß auch der invertierende Eingang auf Masse liegen. Der Operationsverstärker muß also über die Rückkopplung die vom Detektor kommende Ladung kompensieren. Betrachtet man die Signale des pyroelektrischen Detektors mit und ohne Vorverstärker, so unterscheiden sie sich wie die beiden Kapazitäten um den Faktor  $10^3$ . Einmal mißt man die Spannung, die die Ladung  $Q$  auf der Detektorkapazität ( $2\text{ nF}$ ) hervorruft, im anderen Fall die Spannung, die  $Q$  auf der Rückkopplungs-Kapazität ( $2\text{ pF}$ ) hervorruft. Sowohl mit als auch ohne Vorverstärker ist man auf Meßzeiten deutlich unter  $1$  bzw.  $2\text{ ms}$  beschränkt ( $t \ll \tau = RC$ ).

Abb. IV.11 zeigt den weiteren Weg der Signale. Das digitale Speicheroszilloskop (Biomation Gould 4500) kann über maximal 256 Impulse mitteln. Die Werte

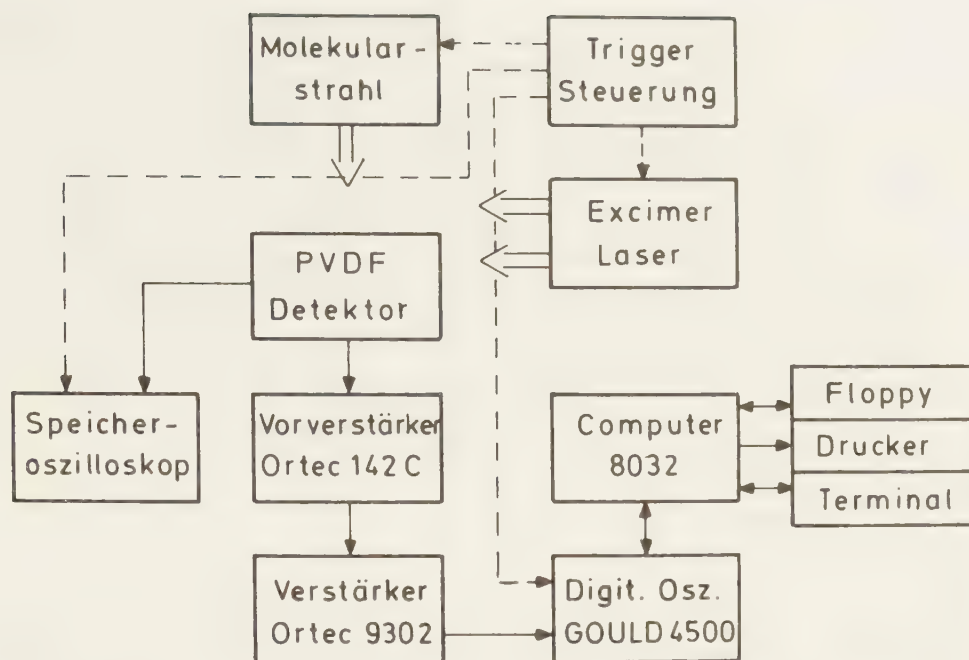


Abb. IV.11: Anordnung und Steuerung der einzelnen Komponenten

werden an einen Kleinrechner (Commodore 8032) weitergegeben und auf Diskette gespeichert. Mit Hilfe des Rechners kann eine weitere Mittelwertbildung oder auch der Abzug von Untergrundsignalen vorgenommen werden.

#### IV.4.3. THERMISCHE GRÖSSEN DES DETEKTORS

Die thermische Zeitkonstante des Detektors wird durch die Fläche des Detektors, sowie durch die Dicke der PVDF-Schicht und der Metallisierungen bestimmt. Es ist klar, daß bei einem großflächigen Detektor, der in der Mitte erwärmt wird, die Wärmeableitung an die Halterung länger dauert als bei einem Detektor mit geringerer Fläche. Eine grobe Abschätzung des Wärmetransports kann mit einem statischen Modell gemacht werden. Ähnlich wie für elektrische Netzwerke bei Kenntnis der einzelnen Widerstandswerte der Ladungstransport beschrieben werden kann, ist es auch für Wärmeleitungsprobleme möglich. Der thermische Widerstand  $R$  ist der Kehrwert aus dem Vorfaktor in der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung.

$$R = \frac{s}{\lambda A} \quad (IV.9)$$

$A$  ist die Fläche, durch die der Wärmetransport stattfindet, und  $s$  die Länge des

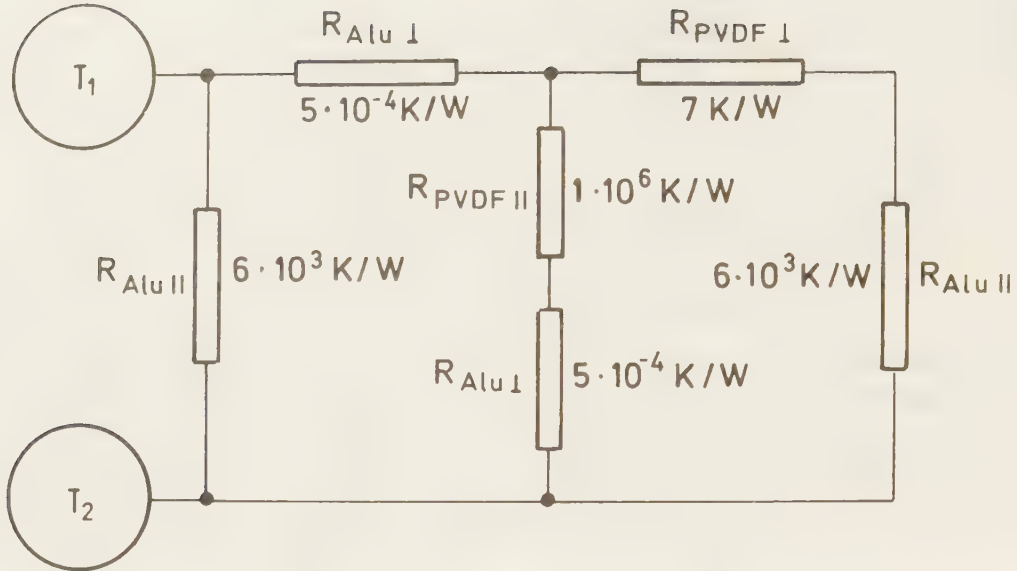


Abb. IV.12: Thermisches Widerstandsmodell des Detektors

Materials mit dem entsprechenden Querschnitt.

Aufgrund der Dimensionen des Detektors wurden mit den thermischen Leitfähigkeiten von  $2,2 \text{ W/cmK}$  für Aluminium und  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$  für PVDF die in Abb. IV.12 angegebenen Wärmewiderstände berechnet. Die Wärme hat verschiedene Möglichkeiten, vom Zentrum des Detektors mit der Temperatur  $T_1$  zur Halterung mit  $T_2 < T_1$  zu fließen.

- Über die vordere Aluminium-Schicht ( $R_{Al||} = 6 \cdot 10^3 \text{ K/W}$ ) zur Halterung
- Durch die vordere Aluminium-Schicht ( $R_{Al\perp} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ K/W}$ ) und dann durch das PVDF ( $R_{PVDF||} = 1 \cdot 10^6 \text{ K/W}$ ) zur Halterung
- Durch die vordere Aluminium-Schicht und die PVDF-Schicht und dann in der hinteren Aluminium-Schicht zur Halterung

(Natürlich sind viele andere Wege denkbar, die aus Teilen der 3 beschriebenen kombiniert werden.)

Man erkennt direkt, daß  $R_{PVDF\perp}$  und vor allem  $R_{Al\perp}$  zu vernachlässigen sind. Damit ergibt sich eine Parallelschaltung aus zwei  $R_{Al||}$  mit einem wesentlich höheren  $R_{PVDF||}$ . D.h. bei der benutzten  $9 \mu\text{m}$  dicken PVDF-Folie mit jeweils  $1 \mu\text{m}$  Aluminium fließt die Wärme nur über die vordere bzw. hintere Elektrode an die Halterung ab, und zwar über jede Elektrode etwa 50 %. Nur 50 % der in

der Detektoroberfläche deponierten Energie durchlaufen also das Detektormaterial PVDF und tragen zum Signal bei.

Deutlich bessere Ergebnisse würde man erzielen, wenn  $R_{PVDF\parallel}$  der kleinste Widerstand in der Parallelschaltung der drei Widerstände wäre. Dann würde der Großteil der deponierten Energie nicht nur senkrecht durch das PVDF, sondern lateral durch das PVDF zur Halterung transportiert, d.h. der größte Teil der deponierten Energie würde ins Material gelangen und zum Signal beitragen.

$$R_{PVDF\parallel} < R_{Alu\parallel} \iff \frac{1}{(\lambda d)_{PVDF}} < \frac{1}{(\lambda d)_{Alu}} \quad (IV.10)$$

$$\implies d_{Alu} < \frac{\lambda_{PVDF}}{\lambda_{Alu}} d_{PVDF} = 1,7 \cdot 10^{-3} d_{PVDF} \quad (IV.11)$$

Falls also die Dicke der Aluminium-Schicht in etwa 1/1000 der Dicke des PVDF ist, erfüllt man diese Bedingung für maximales Signal. (Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch andere Autoren durch zeitaufgelöste Simulationsrechnungen des Wärmetransports [149].)

Die hier besprochene Zeitkonstante  $\tau_{Th}$  der Wärmeableitung an die Halterung muß unterschieden werden von der Zeitkonstante, die den Wärmeübergang von der vorderen Aluminiumschicht ins Material und damit den Signalanstieg bestimmt. Die Diffusion durch die vordere Metallisierung dauert in etwa

$$t \approx \frac{x^2}{2D} = \frac{(10^{-4} \text{ cm})^2}{2 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 5 \text{ ns} \quad (IV.12)$$

und ist zu vernachlässigen. Bestimmend ist hier allein der Wärmeübergang vom Aluminium ins PVDF. Auch hier würde eine dünnere Metallschicht wesentliche Vorteile bringen, da die deponierte Energie, auf weniger Material verteilt, eine höhere Temperatur des Metalls und somit aufgrund des höheren Temperaturgradienten einen besseren Übergang ins PVDF bewirken würde.

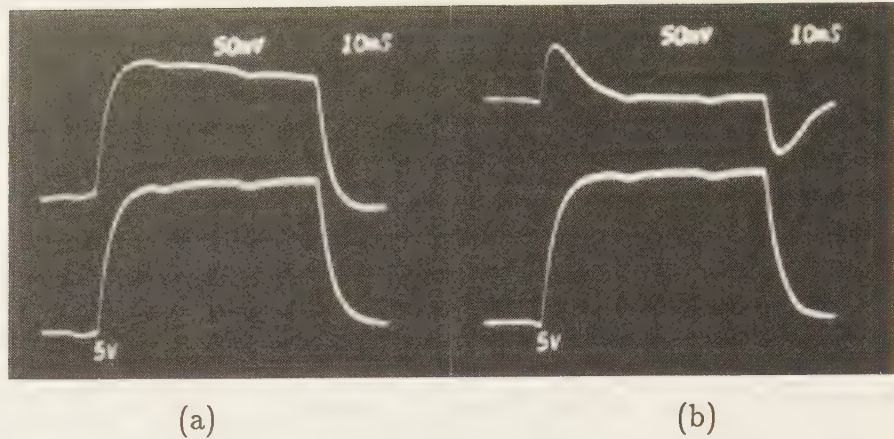


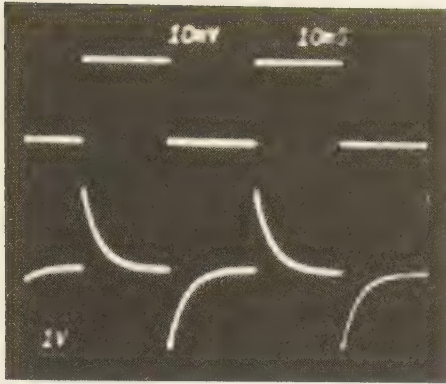
Abb. IV.13: Piezoelektrisches Signal mit (a) und ohne Impedanzwandler (b). Das untere Signal entspricht dem Druck auf die Folie.

#### IV.4.4. PIEZOELEKTRISCHE AKTIVITÄT

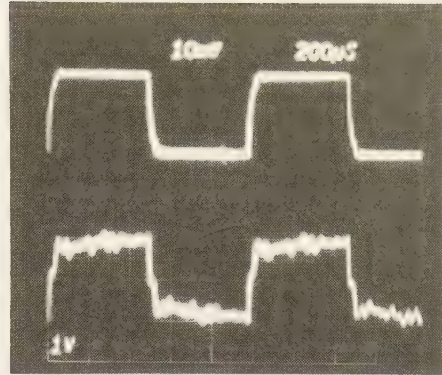
Um Aussagen über das piezoelektrische Verhalten der Folie zu gewinnen, wurden Experimente unternommen, bei denen die PVDF-Folie zusammen mit einem konventionellen Piezo-Stellelement unter einer mechanischen Vorspannung in einer starren Halterung befestigt war. Da das Piezo-Stellelement sich in der Halterung nicht ausdehnen konnte, war die dort angelegte elektrische Spannung direkt proportional zum Druck auf die PVDF-Folie. Aufgezeichnet wurden jeweils die druckproportionale Spannung am Stellelement und das Signal der PVDF-Folie.

Die wichtigsten Ergebnisse:

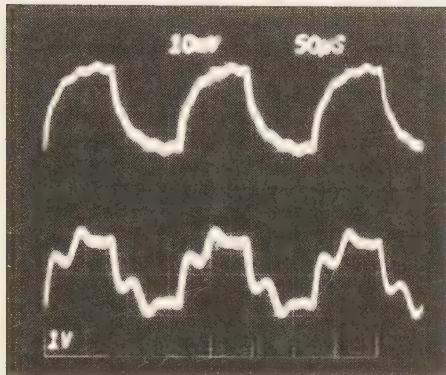
- Die gemessene Piezoaktivität beträgt  $23,7 \text{ pC/N}$  (Herstellerangabe:  $13 \dots 22 \text{ pC/N}$ ).
- Die Anstiegszeiten sind deutlich kürzer als  $10 \text{ }\mu\text{s}$ , konnten aber nicht exakt gemessen werden, da Stellelement plus Stromversorgung eine kürzeste Anstiegszeit von  $\approx 20 \text{ }\mu\text{s}$  haben.
- Es können auch kleine Drücke von ca.  $1 \text{ mN}$  problemlos gemessen werden.
- Abb. IV.13, IV.14 zeigen, daß auch hier die elektrische Zeitkonstante wichtig ist. Ein Druck-proportionales Signal erhält man nur, falls  $\tau_P \ll \tau_{El}$ . (Eine der thermischen Zeitkonstante vergleichbare Größe gibt es nicht.)



25 Hz



1 kHz



6,25 kHz

Abb. IV.14:

Piezoelektrisches Signal ohne Impedanzwandler bei 25 Hz, 1 kHz und 6,25 kHz. Das obere Signal entspricht dem Druck auf die Folie.

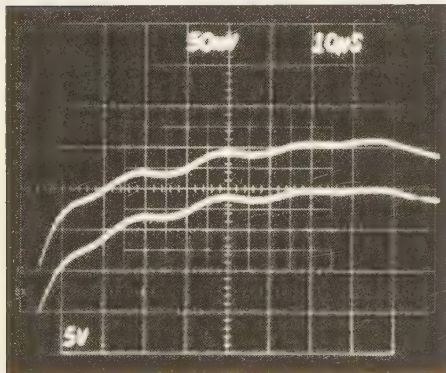


Abb. IV.15: Die Anstiegszeit des Piezosignals ist nur bestimmt durch die Zeit des Druckanstiegs

#### IV.5. CHARAKTERISIERUNG DES DETEKTORS

#### IV.5.1. EICHUNG

Die Eichung des Detektors wurde mit einem gechoppten He-Ne-Laser vorgenommen. Und zwar wurde jeweils mit einem kommerziellen Detektor (Laser Precision) die Energie pro Puls bei einer bestimmten Chopper-Frequenz bestimmt. Dann wurde das Spannungssignal gemessen, das die gepulste He-Ne-Strahlung beim PVDF-Detektor auslöst. Für die Eichung wurde ein Reflektionskoeffizient der Aluminium-Oberfläche von 91 % (Literaturwert) für die He-Ne-Wellenlänge angenommen. Dieser Wert wurde auch durch Messung bestätigt, indem die gechoppte Strahlung einmal direkt und einmal der Reflex von der diffus reflektierenden Detektorfolie in geringem Abstand mit dem PVDF-Detektor gemessen wurde. Es ergab sich stets eine Empfindlichkeit des PVDF-Detektors ohne Vorverstärker von  $800 \text{ V/J}$  mit einer relativen Genauigkeit von ca. 2 %. Die absolute Genauigkeit hängt im wesentlichen von der Genauigkeit des Reflexionskoeffizienten ab und liegt bei ca. 5 %.

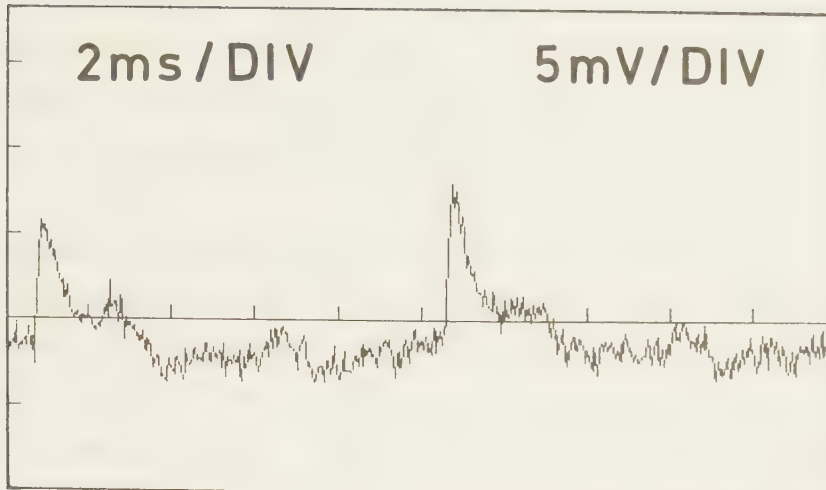
Bei Messungen im Molekularstrahl wurde der Detektor durch ein Fenster mit 94% Transmission beleuchtet. Bei einer Pulslänge von  $0,8 \text{ ms}$  war die Pulsenergie  $0,88 \text{ }\mu\text{J}$  und das beobachtete Signal  $60 \text{ }\mu\text{V}$ .

$$\Rightarrow S = \frac{60 \text{ }\mu\text{V}}{94\% \cdot 9\% \cdot 0,88 \text{ }\mu\text{J}} = 802 \frac{\text{V}}{\text{J}} \quad (\text{IV.13})$$

Benutzt man die Vorverstärker-Verstärker-Kombination, so ergibt sich eine Empfindlichkeit von  $S = 5,5 \cdot 10^6 \text{ V/J}$ . Man darf sich aber durch den wesentlich höheren Zahlenwert nicht täuschen lassen. Beim Betrieb ohne Vorverstärker beobachtet man ein Rauschen von ca.  $5 \text{ }\mu\text{V}$ , was einem Wert von  $6 \text{ nJ}$  entspricht. Beim Betrieb mit Verstärker hat man nach Mittelung über 1024 Impulse ein Rauschsignal, das in etwa  $0,5 \text{ nJ}$  entspricht (s.u.). Man gewinnt also durch den Vorverstärker etwas mehr als eine Größenordnung.

#### IV.5.2. EMPFINDLICHKEIT

Wie bereits erwähnt, hat man beim Betrieb des Detektors ohne Verstärker ein Rauschsignal von etwa  $6 \text{ nJ}$ . Um die Nachweisgrenze der Detektor-Verstärker-Kombination zu erfassen, wurde ein He-Ne-Laser mit  $2,38 \text{ mW}$  mit einem 4 % Neutralfilter abgeschwächt und mit 100 Hz gechoppt. Die Chopperscheibe hatte eine Öffnung von  $1/60$  des Kreisumfangs. Von der auf den Detektor auftreffenden



*Abb. IV.16: Detektorsignal eines gepulsten He-Ne-Lasers mit 1,43 nJ absorbierter Energie pro Puls*

Energie werden 9 % absorbiert (s.o.). Damit erhält man eine absorbierte Energie pro Puls

$$E_{Abs} = \frac{2,38 \text{ mW}}{100 \text{ Hz} \cdot 60} \cdot 9 \% \cdot 4 \% = 1,43 \text{ nJ} . \quad (IV.14)$$

Abb. IV.16 zeigt den zugehörigen Signalverlauf. Hierbei wurde über 1024 Impulse gemittelt. Man erkennt, daß die beiden Signale im Abstand von 10 ms sich deutlich aus dem Rauschen herausheben. Das Rauschsignal entspricht in etwa 0,5 nJ.

Um verschiedene Detektoren vergleichen zu können, bestimmt man die rauschäquivalente Leistung bzw. Energie (NEP bzw. NEJ), indem man die gemessenen Rauschwerte durch die Wurzel aus der Bandbreite der Elektronik dividiert. Dies ist sinnvoll, da die Rauschleistung proportional zur Wurzel aus der Bandbreite steigt.

Die Bandbreite des Ortec-Vorverstärkers ist mit 50 MHz angegeben. Es wurde untersucht, ob durch die Detektorkapazität am Eingang diese Bandbreite reduziert wird. Das Sinus-Signal eines Frequenzgenerators wurde auf den Testeingang des Vorverstärkers gegeben ohne eine sonstige Änderung der Konfiguration. Bis zu einer Frequenz von 20 MHz ließ sich keine Änderung der Signalamplitude beobachten, oberhalb konnte wegen des zeitlichen Abstands der Meßpunkte des digitalen Speicheroszilloskops nicht mehr gemessen werden. Daher wurde als Bandbreite des Gesamtsystems die Bandbreite des Oszilloskops (35 MHz) angenommen.

Da der aus Abb. IV.16 entnommene Äquivalentwert des Rauschsignals von  $0,5 \text{ nJ}$  durch Mittelung über 1024 Einzelsignale zustandegekommen ist, muß gemäß dem Wurzel-N-Gesetz mit  $\sqrt{1024}$  multipliziert werden, und man erhält

$$NEJ = 0,5 \text{ nJ} \frac{\sqrt{1024}}{\sqrt{35\text{MHz}}} = 2,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{J}}{\sqrt{\text{Hz}}} . \quad (\text{IV.15})$$

An dieser Stelle scheint ein Vergleich des beschriebenen pyroelektrischen Detektors mit anderen Detektorsystemen sinnvoll. Geringe Energieüberträge können auch sehr empfindlich mit einem Bolometer gemessen werden. Ein Germanium-Kristall, auf der Temperatur des flüssigen Heliums, wird durch absorbierte Strahlung oder sonstigen Energieübertrag erwärmt. Diese Erwärmung führt zu einer Widerstandserniedrigung ("negatives Bolometer"), die in einem elektrischen Stromkreis in eine Spannung umgesetzt und gemessen wird. Eine solche Anordnung wurde bereits zur Messung der Gesamtenergie eines Fluorwasserstoff-Molekularstrahls verwendet [150]. Dieses Bolometer wird durch eine Zeitkonstante  $\tau = 8,34 \text{ ms}$  und eine rauschäquivalente Leistung von  $NEP = 8,03 \cdot 10^{-13} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$  [150] charakterisiert. Aus Abb. IV.16 kann auch für den pyroelektrischen Detektor ein  $NEP$ -Wert ermittelt werden. Die beiden Signalspitzen wurden bei Bestrahlung des Detektors mit einem  $2,38 \text{ mW}$  Laser registriert, wobei der Faktor  $0,09 \cdot 0,04$  (siehe Gleichung (IV.14)) noch berücksichtigt werden muß. Im Vergleich zu den Spitzen entspricht das Rauschen im Signal in etwa  $0,7 \text{ mW} \cdot 0,09 \cdot 0,04$  also  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ W}$  und man erhält

$$NEP = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ W} \cdot \frac{\sqrt{1024}}{\sqrt{35\text{MHz}}} = 1,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\sqrt{\text{Hz}}} . \quad (\text{IV.16})$$

Zu einem vergleichbaren Ergebnis gelangt man durch Division des  $NEJ$ -Wertes durch die Öffnungszeit des Chopperrades von  $1/6000 \text{ s}$ .

Der Vergleich beider Detektoren zeigt einen Unterschied von etwas mehr als vier Größenordnungen bei den  $NEP$ -Werten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Ge-Detektor mit einem Lock-In Verstärker betrieben wird. Als Meßwerte erhält man also nur Amplitude und Phase des Signals, nicht aber, wie bei pyroelektrischen Detektor, das zeitaufgelöste Signal, welches natürlich mehr Information enthält.

Ein weiterer Vorteil des pyroelektrischen Detektors ist die Tatsache, daß er bei Raumtemperatur betrieben werden kann, während der Ge-Detektor auf der

Temperatur des flüssigen Heliums gehalten werden muß. Erstens ist dadurch die Handhabung wesentlich einfacher. Zweitens ist es nur mit einem Detektor auf Raumtemperatur möglich, Messungen bei der Atom- oder Molekularstrahlstreuung zu machen. Am kalten Ge-Detektor hingegen findet keine Streuung mehr statt, da alle auftreffenden Moleküle auf der Oberfläche haften bleiben. Daher kann mit dem Ge-Detektor auch nur die Gesamtenergie eines einfallenden Strahls (einschließlich Adsorptions- bzw. Kondensationswärme und Schmelzwärme) gemessen werden, während am PVDF-Detektor eine dem Energieübertrag proportionale Spannung abgegriffen werden kann.

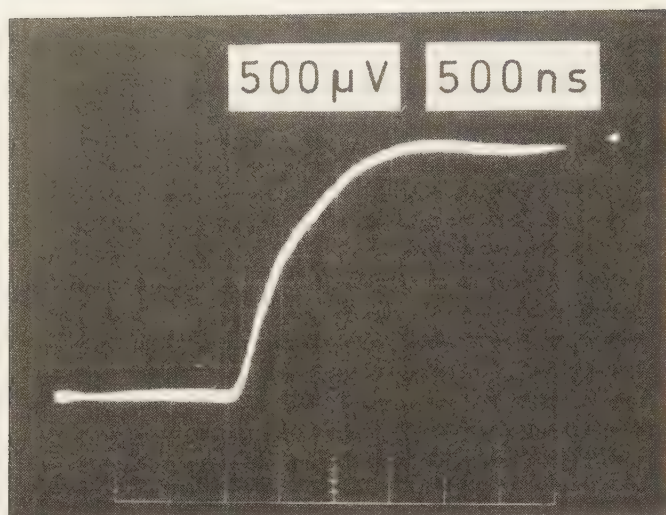
Zusammenfassend kann man feststellen, daß der PVDF-Detektor im Vergleich zum Ge-Bolometer zwar ein größeres Rauschsignal zeigt, daß er aber gerade bei der Streuung gepulster Molekularstrahlen wesentliche Vorteile aufweist.

#### IV.5.3. SIGNALANSTIEGSZEITEN



*Abb. IV.17: Rasterelektronenmikroskopisches Bild eines Querschnitts durch die PVDF-Folie; der helle Streifen kommt durch elektrostatische Aufladung des 9  $\mu\text{m}$  starken PVDF zustande, die 1  $\mu\text{m}$  Alu-Schicht ist als grauer Streifen links und rechts zu erkennen.*

Die Signalanstiegszeiten sind, wie oben bereits erwähnt, hauptsächlich durch die Dicke  $d$  der vorderen Metallisierung bestimmt. Bei den beschriebenen Experimenten wurden stets Folien mit einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Aluminium-Schicht benutzt



*Abb. IV.18: Anstiegszeiten des PVDF-Detektors bei Beleuchtung mit 15 ns XeCl-Laserpulsen*

(siehe Abb. IV.17).

Um die Anstiegszeit zu ermitteln, wurde der Detektor mit abgeschwächten Impulsen eines XeCl-Lasers beleuchtet, die eine Halbwertsdauer von 15 ns haben. Aus Abb. IV.18 erkennt man, daß die Anstiegszeit des Signals in etwa 1  $\mu$ s beträgt. Die Frage, ob diese Anstiegszeit evtl. noch von der elektrischen Kapazität des Detektors abhängt, konnte durch gleiche Experimente mit dickeren PVDF-Folien mit jeweils 1  $\mu$ m dicker Elektrode geklärt werden. Je dicker die Folie, desto geringer ist die Kapazität. In allen Fällen, auch mit einem zugeschalteten Kondensator parallel zum Detektor, ergaben sich die gleichen Anstiegszeiten. Das zeigt, daß die Anstiegszeit wirklich nur vom Wärmeübergang vom Metall auf das PVDF abhängt.

Man sieht daran auch, daß nur der Energieinhalt des PVDF wichtig ist und nicht etwa eine gleichmäßige Verteilung der Wärme im gesamten Material, die ja bei den dickeren Schichten wesentlich länger dauert.

Das stimmt mit den Beobachtungen eines weiteren Experiments überein. Der gepulste He-Ne-Laser wurde einmal senkrecht auf den Detektor gerichtet (kleine Fläche) und einmal unter streifendem Einfall (Einfallswinkel  $\vartheta \approx 70^\circ$ ). D.h. die ausgeleuchtete Oberfläche wurde bei konstanter Energie um den Faktor  $1/\cos 70^\circ \approx 3$  vergrößert. Im Signal zeigte sich jedoch keine Änderung.

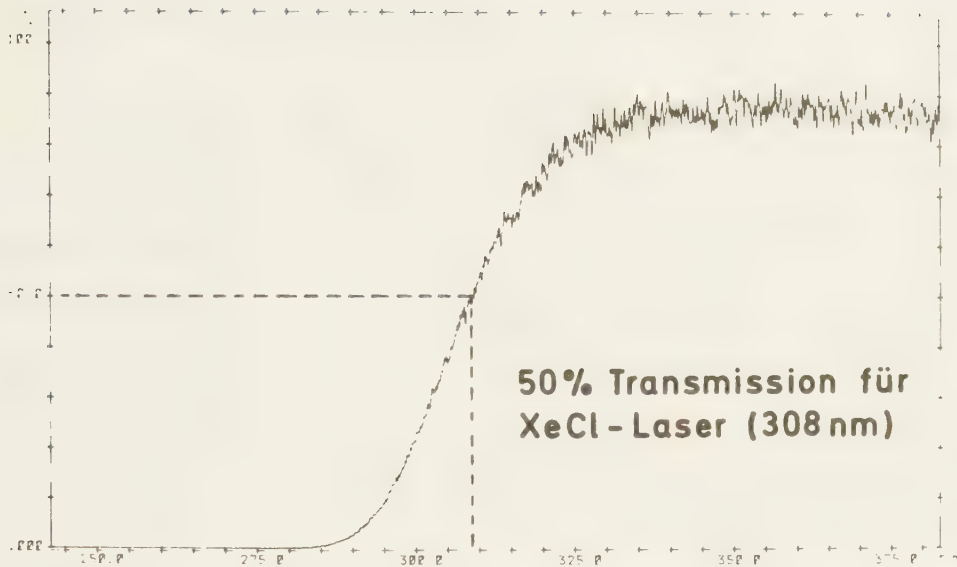


Abb. IV.19: UV-Spektrum der benutzten Abschwächer

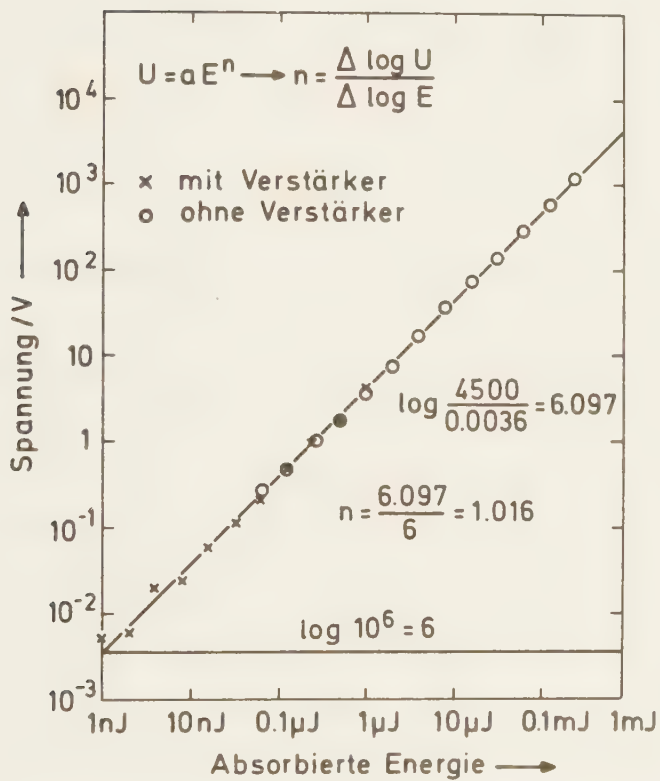


Abb. IV.20: Signal  
des ungeschwärzten  
Detektors bei Be-  
leuchtung mit dem  
abgeschwächten  
XeCl-Laser

#### IV.5.4. LINEARITÄT

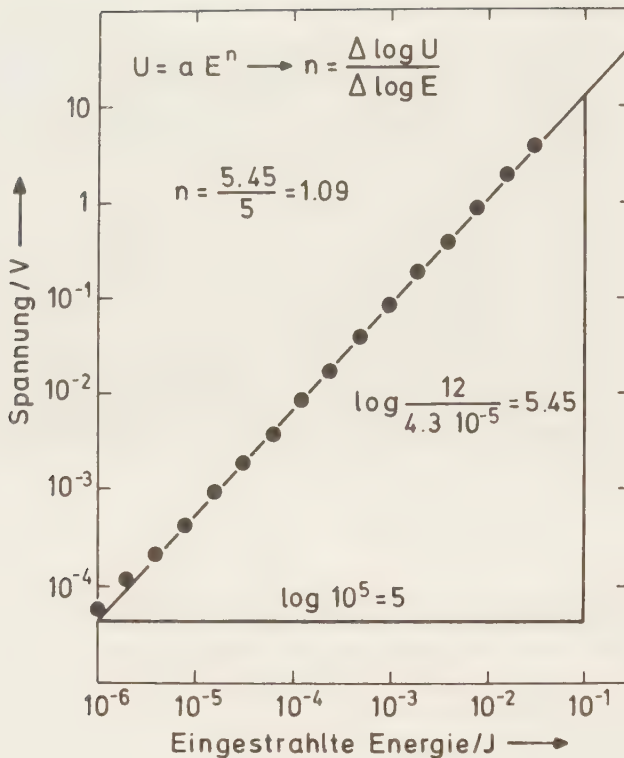


Abb. IV.21: Signal des geschwärzten Detektors bei Beleuchtung mit dem abgeschwächten XeCl-Laser

Um die Linearität des Detektorsignals zu messen, wurde der XeCl-Laser in mehreren Schritten um jeweils 50 % abgeschwächt. Hierzu wurden dünne Glasplättchen benutzt, deren Transmissionsspektrum in Abb. IV.19 gezeigt ist. Für die Wellenlänge des XeCl-Lasers von 308 nm beobachtet man exakt 50 % Transmission. Im doppeltlogarithmischen Auftrag der Abb. IV.20, IV.21 erhält man auf der Abszisse äquidistante Meßpunkte, da die Energie jeweils auf 50 % reduziert wird. Man sieht, daß der ungeschwärzte Detektor über 6 Zehnerpotenzen nur um 1 % vom linearen Verhalten abweicht. Um diese Meßreihe aufzunehmen wurde sowohl mit als auch ohne Vorverstärker gearbeitet. In einem breiten Überlappungsbereich beider Teilmessungen bei mittleren Energien wurde eine Anpassung vorgenommen, und die Werte ohne Verstärker wurden auf die Skala der Werte mit Verstärker umgerechnet.

Der Detektor wurde mit kolloidalem Graphit in Wasser geschwärzt. Ist die

gemessene Spannung  $U$  proportional mit Energie  $E$ , so gilt

$$U = \text{const.} \cdot E^n \quad (\text{IV.17})$$

mit  $n = 1$ .  $n$  ergibt sich aus dem doppeltlogarithmischen Auftrag der Meßwerte als Steigung der Geraden.

$$n = \frac{\Delta \log U}{\Delta \log E} \quad (\text{IV.18})$$

Bei der Meßreihe mit dem geschwärzten Detektor ermittelt man  $n = 1,09$ , d.h. das Signal steigt stärker als linear. Das überrascht zunächst, da man erwarten würde, daß der Detektor bei hohen Energien gesättigt würde ( $n < 1$ ). Die Nichtlinearität ist aber vermutlich auf eine Veränderung der absorbierenden Graphit-Schicht bei hohen Energiedichten zurückzuführen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die beschriebene Charakterisierung des PVDF-Detektors eine hervorragende Linearität im Bereich der absorbierten Energie von 1 nJ bis zu 1 mJ zeigt. Weiter wurde gezeigt, daß mit einer Zeitauflösung von 1  $\mu\text{s}$  gearbeitet werden kann, wobei das Detektorrauschen in etwa 0,5 nJ beträgt. Speziell die gute Zeitauflösung ermöglicht Messungen mit gepulsten Molekularstrahlen, die an der Detektoroberfläche gestreut werden. Diese Messungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### IV.6. MOLEKULAR- UND ATOMSTRAHLSTREUUNG AM PYROELEKTRISCHEN DETEKTOR

Um den Energieübertrag zwischen Molekularstrahl und Oberfläche direkt messen zu können, wurde der Detektor in eine Molekularstrahl-Apparatur (siehe Abb. IV.22) eingebaut. Erste Ergebnisse wurden bereits von Rager [77] beschrieben, der auch die Streuapparatur entwickelte.

Die Molekularstrahlapparatur ist in Abb. IV.22 dargestellt und besteht im wesentlichen aus Strahlerzeugung, Kollimatorkammer und Streukammer. Die Düse besitzt ein piezokeramisches Bimorphelement als Öffnungs- und Schließmechanismus. Im Ruhefall wird ein an der Piezokeramik befestigter Dichtungstempel durch eine mechanische Vorspannung auf den Düsenkanal gedrückt und verschließt diesen. Durch Anlegen eines Spannungsimpulses an die Piezokeramik wölbt sich diese. Somit wird der Düsenstempel zurückgezogen und gibt

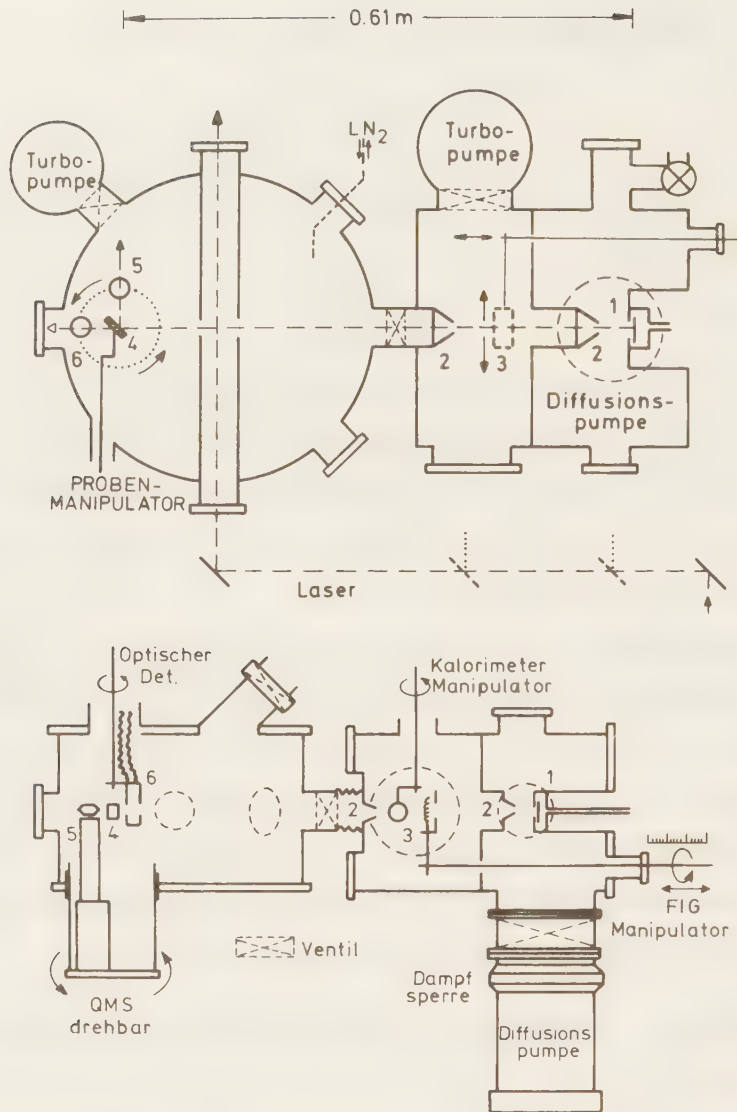


Abb. IV.22: Prinzipieller Aufbau der Streuapparatur in Aufriß (oben) und Seitenriß (unten); 1: Düse, 2: Skimmer, 3: FIG und Kalorimeter, 5 u. 6: Quadrupolmassenspektrometer [77]

für das anstehende Gas den Düsenkanal ( $d = 300 \mu\text{m}$ ) ins Vakuum frei. Mit einem extern triggerbaren Hochspannungsgenerator, der die Piezokeramik steuert, kann durch Veränderung von Pulsdauer und Amplitude die Öffnungszeit und der Öffnungshub der Düse variiert werden.

Der aus der Düse austretende Molekularstrahl wird mit Hilfe eines Skimmers ("Abschäler") kollimiert. Nur der zentrale Teil des Strahls tritt durch die Skim-

meröffnung ( $d = 530 \mu m$ ) in die Kollimatorkammer, weiter außen liegende Bereiche des Strahls werden "abgeschält". Durch diesen Aufbau wird außerdem der Gasanfall in der Kollimatorkammer reduziert und somit, bei gegebener Pumpleistung, das Vakuum verbessert.

In der Kollimatorkammer befindet sich neben dem pyroelektrischen Detektor auch ein schnelles Ionisationsmanometer (FIG: Fast Ionization Gauge). Basierend auf dem Prinzip einer herkömmlichen Bayert-Alpert-Meßröhre erlaubt es durch seine spezielle Elektrodenanordnung und die Verwendung eines Vorverstärkers direkt am Ionenkollektor die Messung von schnellen Druck- bzw. Teilchendichteänderungen. Die Zeitauflösung des FIG liegt unter  $1 \mu s$ . Sowohl pyroelektrischer Detektor als auch FIG sind an eigenen Manipulatoren befestigt und können bei Bedarf aus dem Strahl heraus oder in den Strahl hinein geschwenkt und justiert werden.

In der Verbindung von der Kollimator- zur Streukammer befindet sich ein weiterer Skimmer ( $d = 200 \mu m$ ), der die Teilchenzahl im Strahl beim Eintritt in die Streukammer weiter reduziert. Daher wurde der pyroelektrische Detektor auch zunächst in der Kollimatorkammer betrieben, da hier, aufgrund der höheren Teilchenzahl, auch höhere Detektorsignale erwartet werden können.

Bei sämtlichen Messungen mit dem pyroelektrischen Detektor betrug der Einfallswinkel des Molekularstrahls in etwa  $\vartheta = 45^\circ$ . Es zeigte sich aber im Laufe der Messungen, daß der Einfallswinkel in weiten Bereichen keinen meßbaren Einfluß auf die beobachteten Energieüberträge hat. Nur in Situationen, in denen der Durchmesser des Molekularstrahls vergleichbar zum Durchmesser der aktiven Detektorfläche ist, ändert sich das Signal proportional zu  $\cos \vartheta$ . Das entspricht genau dem sich ändernden Anteil der Moleküle, die bei Änderung des Einfallswinkels noch auf den Detektor treffen.

Es wurden Messungen mit verschiedenen Gasen und auch mit Gasmischungen durchgeführt. Untersucht wurden, neben den reinen Edelgasen (He bis Xe), Mischungen von He, Ar und Xe jeweils mit  $Ni(CO)_4$  mit einem Mischungsverhältnis von 9:1, sowie Mischungen von He und  $SO_2$  mit verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Es zeigt sich, daß je nach Gasart und Strahlparametern Energie nicht nur

vom Molekül auf die Oberfläche übertragen wird, sondern auch in umgekehrter Richtung von der Oberfläche auf das Molekül, d.h. die Oberfläche wird durch Streuung abgekühlt. Durch Verwendung unterschiedlicher Gas und Mischungen ist sichergestellt, daß die beobachteten Effekte der Abkühlung bzw. Erwärmung bei der Wechselwirkung der Moleküle mit der Detektoroberfläche nicht zufällig vom verwendeten System Molekül-Oberfläche abhängen, sondern sich durch die energetischen Bedingungen im Molekularstrahl und auf der Oberfläche ergeben. Die unwahrscheinliche Annahme, daß die Teilchen nach der Streuung eine höhere Geschwindigkeit haben, konnte durch Messung des gestreuten Strahls ausgeschlossen werden.

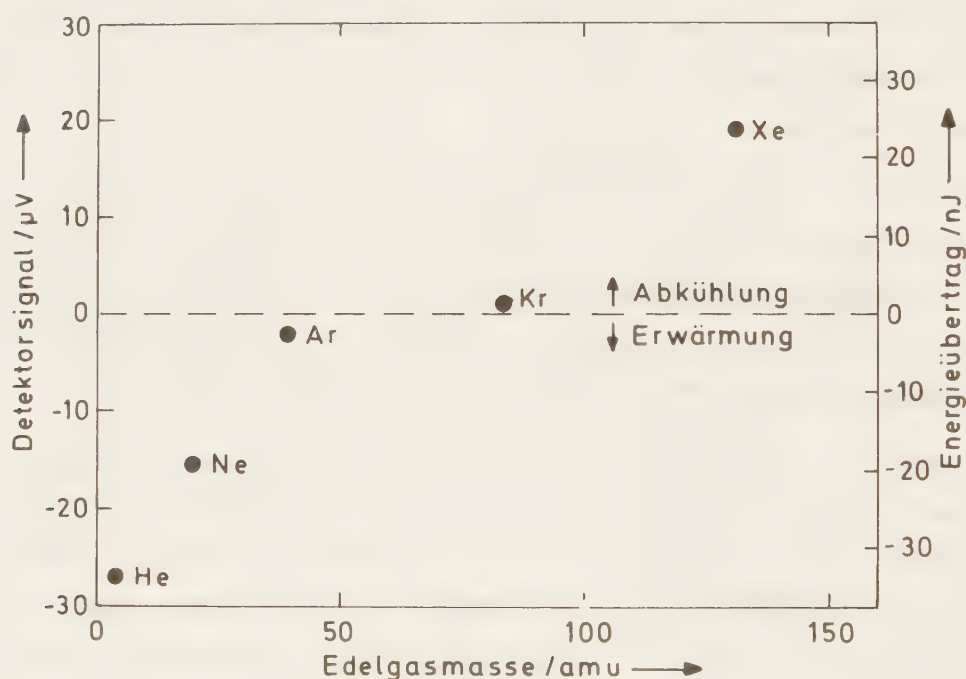


Abb. IV.23: Verhalten der Edelgasstrahlen bei der Streuung

Diese ersten Messungen lieferten folgende Ergebnisse: Reine He-Gaspulse sowie Gaspulse aus  $\text{He}/\text{Ni}(\text{CO})_4$  erwärmen stets die Oberfläche. Ein reiner Ar-Puls zeigt schwache Erwärmung, ein Kr-Puls schwache Abkühlung der Oberfläche, während ein  $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Puls zu starker Abkühlung führt. Bei den Messungen mit  $\text{He}/\text{SO}_2$ -Gaspulsen wurde sowohl Abkühlung als auch Erwärmung der Detektoroberfläche beobachtet, und zwar mit wachsendem  $\text{SO}_2$ -Anteil stärkere

Abkühlung (bzw. schwächere Erwärmung). Ein Xe-Puls zeigt eine sehr deutliche Abkühlung. Der Effekt für die vollständige Reihe der Edelgase ist in Abb. IV.23 dargestellt. Bei diesen Messungen wurde mit einer Düsenspannung von 200 V, einer Öffnungszeit von 250  $\mu$ s und einem Stagnationsdruck von 2,5 bar gearbeitet.

Man muß hinzufügen, daß für bestimmte Mischungsverhältnisse von He/SO<sub>2</sub> auch durch Veränderung der Spannung, die gepulst auf die Düse gegeben wird, ein Vorzeichenwechsel des Signals von Erwärmung auf Abkühlung beobachtet werden konnte. Durch Veränderung der Spannung wird, wie bereits erwähnt, der Öffnungshub der Düse und damit auch die Expansionsbedingung verändert. Die Messungen wurden mit mehreren jeweils ausgetauschten Detektorfolien durchgeführt und waren stets reproduzierbar. Der Zustand der Oberfläche, etwa aufgrund verschiedener Reinigungsprozeduren, hatte keinen meßbaren Einfluß auf die Signale. Auch eine Abkühlung des Detektors auf ca.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  brachte nur eine geringe Änderung der Signalamplitude aufgrund der geringfügig geänderten pyroelektrischen Aktivität.

Der pyroelektrische Detektor reagiert also sehr empfindlich auf Änderungen im Molekularstrahl, die durch Änderung der Expansionsbedingungen (Stagnationsdruck und Öffnungshub) und Änderung der Gasart oder des Mischungsverhältnisses hervorgerufen werden.

Für die Interpretation der Signale ist es wichtig, daß zwischen piezo- und pyroelektrischem Anteil unterschieden werden kann. Das kann anhand von zwei Kriterien geschehen. Piezoelektrische Signale beobachtet man nur, falls Druck auf die Folie ausgeübt wird, wie etwa aufgrund des Impulsübertrags durch den Molekularstrahl. Ein piezoelektrisches Signal muß daher mit dem Abklingen des Molekularstrahlimpulses ohne Zeitverzögerung wieder verschwinden, während ein pyroelektrisches Signal, das ja durch Erwärmung des Detektors zustande kommt, mit einer Zeitkonstante gegen Null geht, die der thermischen oder elektrischen Zeitkonstante entspricht (s.o.).

Als zweite Möglichkeit kann der Impulsübertrag des Molekularstrahls und somit der Druck auf die Detektorfolie berechnet werden. Treffen  $N$  Teilchen der Masse  $m$  mit einer Geschwindigkeit  $v$  auf den Detektor, so ist der maximal mögliche Impulsübertrag  $\Delta p = 2mv$  pro Teilchen. Für den dabei erfolgten Kraft-

stoß gilt

$$\Delta p = \int F dt = \bar{F} \Delta t, \quad (IV.19)$$

wobei  $\bar{F}$  die über die Impulsdauer  $\Delta t$  gemittelte Kraft auf die Folie ist. Nimmt man als typisches Beispiel einen Gaspuls von  $10^{12}$   $\text{Ni(CO)}_4$ -Molekülen, die mit einer Geschwindigkeit von  $500 \text{ m/s}$  und einer Halbwertsbreite von  $250 \mu\text{s}$  auf den Detektor treffen und hier den maximalen Impuls übertragen, so ist

$$\bar{F} = \frac{10^{12} \cdot 2 \cdot 170,8 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 500 \text{ m/s}}{250 \cdot 10^{-6} \text{ s}} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ N}. \quad (IV.20)$$

Mit der in Abschnitt IV.4.4 ermittelten piezoelektrischen Aktivität berechnet man

$$U_{\text{Piezo}} = \frac{Q}{C} = \frac{23,7 \cdot 10^{-12} \text{ As/N} \cdot 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ N}}{2 \cdot 10^{-9} \text{ As/V}} = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ V} \quad (IV.21)$$

als maximal beobachtbaren piezoelektrischen Signalanteil. Unter den genannten Bedingungen wurde ohne Verstärker ein Gesamtsignal von  $55 \mu\text{V}$  beobachtet, so daß der piezoelektrische Anteil deutlich weniger als  $1/1000$  beträgt und somit zu vernachlässigen ist.

Das gerechnete Beispiel für  $\text{Ni(CO)}_4$  stellt eine obere Grenze des Impulsübertrages für alle beobachteten Fälle dar, da durch Mischen mit He ("Seeded Beam") zwar die mittlere Teilchengeschwindigkeit um einen Faktor  $\leq 3$  gesteigert werden kann, gleichzeitig aber die mittlere Masse der Teilchen entsprechend dem Mischungsverhältnis auf ca.  $1/10$  sinkt. Da auch im zeitaufgelösten Detektorsignal keine Spitzen mit der Breite des Molekularstrahlimpulses auftraten, kann für sämtliche hier beschriebenen Fälle ein möglicher piezoelektrischer Signalanteil vernachlässigt werden.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die erreichbare Energieauflösung für den elementaren Streuprozeß. Welcher Energieübertrag kommt durch die Streuung eines einzelnen Teilchens zustande? Unter typischen Bedingungen, z.B. bei der Edelgasstreuung, befinden sich  $10^{13}$  Teilchen pro Impuls im Molekularstrahl [77]. Bei einer "makroskopischen" Energieauflösung besser als  $1 \text{ nJ}$  ergibt sich für den Einzelprozeß im Mittel eine Auflösung besser als  $10^{-22} \text{ J}$ . Also kann unter den beschriebenen Bedingungen der durchschnittliche Energieübertrag mit einer Auflösung von ca.  $1 \text{ meV}$  für den Einzelprozeß gemessen werden. Diese

Genauigkeit reicht aus, um z.B. Adsorptionsenergien, Bindungsenergien etc. zu bestimmen.

Um für eine systematische Untersuchung der beschriebenen Effekte die Anzahl der Parameter möglichst gering zu halten, wurde aus den verschiedenen genannten Molekülen, Atomen und Mischungen als Modellsubstanz das Xenon ausgewählt. Zum einen beobachtet man bei Xe den überraschenden Effekt der Abkühlung besonders deutlich, zum anderen hat Xe als Edelgasatom keine inneren Freiheitsgrade, die beim Energieübertrag berücksichtigt werden müßten. Vom Xe ist jedoch bekannt, daß es vielfach kein typisches "Edelgasverhalten" zeigt. Es hat einen wesentlich höheren Haftkoeffizienten als andere Edelgase. So ist z.B. der Akkommodationskoeffizient auf Wolfram für He 0,01 und für Xe 0,375, die Trapping-Wahrscheinlichkeit auf Wolfram für He ist 0,0019 und für Xe  $\approx 1$  [77]. In Xe-Molekularstrahlen wurden bereits Xe-Cluster mit bis zu 170 Atomen beobachtet [151]. Auch in der Chemie kennt man eine Reihe verschiedener Xe-Verbindungen.

#### IV.6.1. DRUCKABHÄNGIGKEIT DES DETEKTOR-SIGNALS FÜR XENON

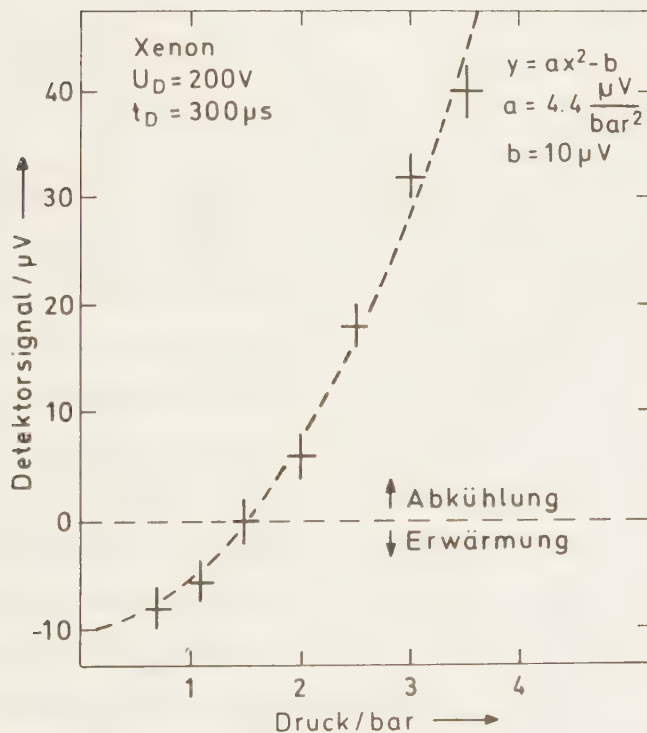


Abb. IV.24:  
 Abhängigkeit des Detektorsignals vom Stagnationsdruck des Xe

Als erstes wurden Messungen gemacht, bei denen als einziger Parameter der

Stagnationsdruck, also der Druck des Xe im Vorratsgefäß bzw. direkt hinter der Düsenplatte, verändert wurde. Durch Änderung dieses Drucks werden auch die Verhältnisse bei der Expansion, d.h. die Beschaffenheit des Molekularstrahls verändert. Die Abb. IV.24 zeigt die Ergebnisse dieser Meßreihe. Man erkennt, daß sowohl Erwärmung der Oberfläche bei kleinen Drücken als auch eine wesentlich stärkere Abkühlung bei hohen Drücken von bis zu 4 bar auftreten. Das Signal zeigt bei grober Betrachtung einen quadratischen Anstieg in Abhängigkeit vom Stagnationsdruck, bei genauerer Analyse (lineare Regression) der Meßpunkte zeigt sich aber, daß auch etwa gleich große kubische Anteile vorhanden sind. In Abb. IV.24 ist eine Parabel eingezeichnet, die für den 1,5 bar-Punkt angepaßt wurde. Diese kubische Abhängigkeit ist ein erster Hinweis auf im Strahl vorhandene Xe-Cluster [152, 153, 151, 154], da Dimere im expandierenden Strahl nur in einem Dreierstoß gebildet werden. Der dritte Stoßpartner wird benötigt, um die Energiebilanz auszugleichen. Daher sollte die Bildungswahrscheinlichkeit für Dimere mit der dritten Potenz der Dichte in der Düse anwachsen. Um weitere Aussagen machen zu können, wurden die Signale vom PVDF-Detektor, schnellen Ionisationsmanometer und Quadrupol-Massenspektrometer zeitaufgelöst beobachtet.

#### IV.6.2. ZEITAUFGELÖSTE SIGNALE

In Abb. IV.25 ist der zeitliche Verlauf des Xe-Gaspulses, d.h. die zeitlich veränderliche Dichte am Ort des schnellen Ionisationsmanometers (FIG) dargestellt. Der Reservoirdruck betrug  $p_{Res} = 3 \text{ bar}$ , die Düsenspannung  $U_D = 200 \text{ V}$  und die Düsenöffnungszeit bzw. Zeitdauer des Spannungspulses  $t_D = 150 \mu\text{s}$ . Auf der gleichen Zeitskala ist das Signal des PVDF-Detektors aufgetragen. Hier zeigt sich der entscheidende Vorteil, der sich aus der Zeitauflösung von  $1 \mu\text{s}$  ergibt. Man erkennt, daß der Xe-Puls nicht nur Abkühlung der Oberfläche bewirkt, sondern daß im ersten Teil des Pulses, also beim Auftreffen der ersten, schnellen Teilchen, eine deutliche Erwärmung der Oberfläche stattfindet. Diese anfängliche Erwärmung des Detektors wird aber im weiteren Verlauf durch eine wesentlich stärkere Abkühlung, die durch das Hauptmaximum des Xe-Pulses bewirkt wird, überkompensiert. Insgesamt beobachtet man nach Abklingen des Pulses einen Netto-Energieübertrag von ca.  $2,5 \text{ nJ}$  von der Detektoroberfläche auf den ge-

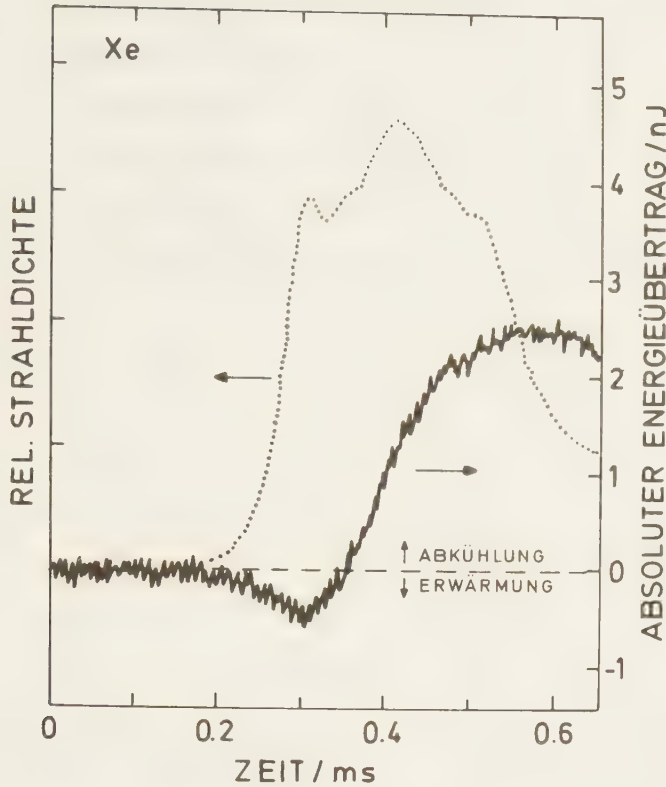


Abb. IV.25: Zeitlicher Verlauf der Xe-Dichte und des PVDF-Signals

streuten Strahl.

Zur Interpretation des Detektorsignals: Der Detektor integriert über den pro Zeiteinheit erfolgenden Energieübertrag  $\Delta E(t)$ . Daher ist das Detektorsignal  $U(t)$  zu jeder Zeit  $t$  proportional zum Integral über den bis dahin erfolgten positiven und negativen Energieaustausch.

$$U(t) = \text{const.} \int_0^t \Delta E(t') dt' \quad \text{für } t \ll RC \quad (\text{IV.22})$$

Möchte man nun den Energieübertrag  $\Delta E(t)$  zeitaufgelöst darstellen, so muß man das Detektorsignal differenzieren.

$$\Delta E(t) = \frac{d}{dt} U(t) \quad (\text{IV.23})$$

Zum Beispiel bedeutet das Plateau, das nach Abklingen des Gaspulses erreicht wird, daß kein Energieaustausch mit der Detektoroberfläche mehr stattfindet. Daher bleibt das Signal konstant.

Abb. IV.25 zeigt deutlich, daß nicht alle auftreffenden Xe-Atome die gleiche Energie übertragen, sondern daß im Puls Teilchen mit unterschiedlichen Eigenschaften vorhanden sind. Um aus dem Vergleich der zeitaufgelösten FIG- und PVDF-Signale weitere Informationen zu gewinnen, wurden umfangreiche Messungen bei 2 Drücken (2 und 4 bar), verschiedenen Öffnungszeiten (100, 200, 300, 400  $\mu$ s) und verschiedenen Düsenspannungen (100, 150, 200, 250, 300 V) unternommen.

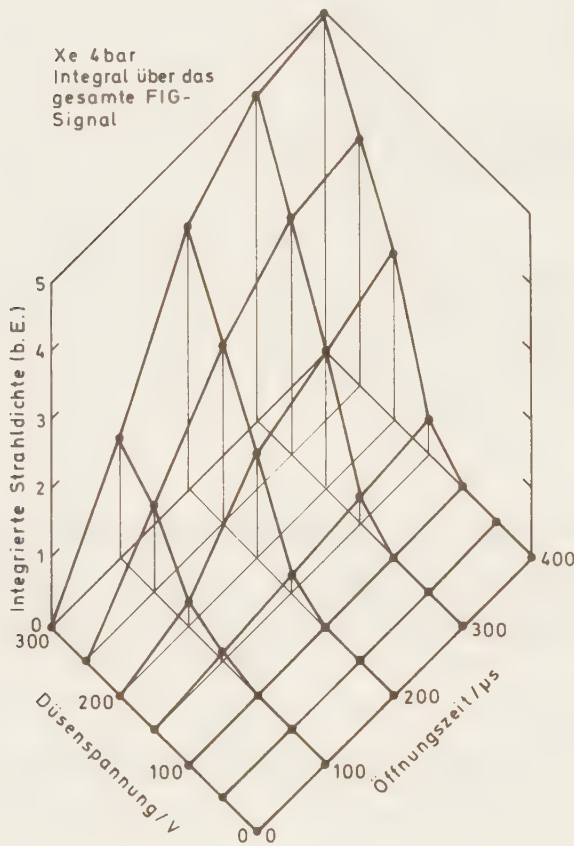


Abb. IV.26: FIG-Signale  
für Xe (4 bar)

In den Abb. IV.26–IV.31 sind die Ergebnisse dieser Meßreihen zusammengefaßt. Dargestellt ist für die FIG-Messungen jeweils das Gesamtsignal (bei Abb. IV.30 das Signal des Hauptpeaks) in relativen Einheiten. Bei den Messungen mit dem PVDF-Detektor ist der Energieübertrag vom Detektor auf den gestreuten Strahl in absoluten Energieeinheiten angegeben. Positiver Energieübertrag bedeutet also hier Abkühlung des Detektors. In Abb. IV.28, IV.29 ist dieser Energieübertrag für den gesamten Impuls dargestellt, in Abb. IV.31 für das Haupt-

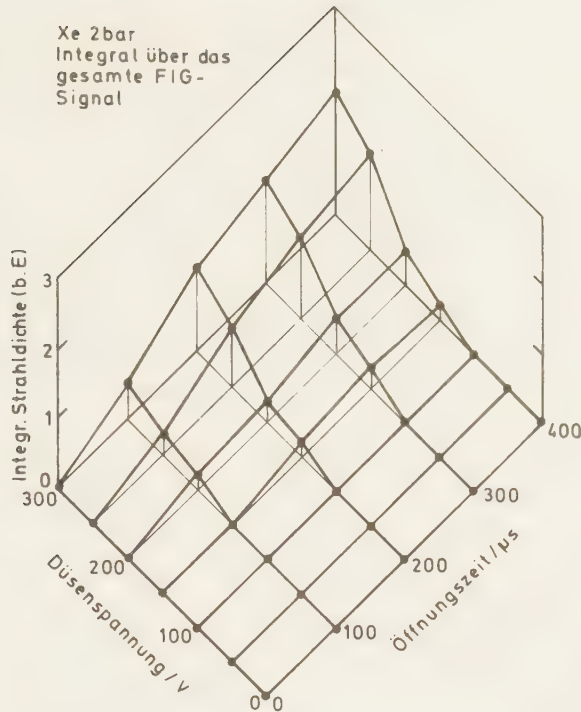


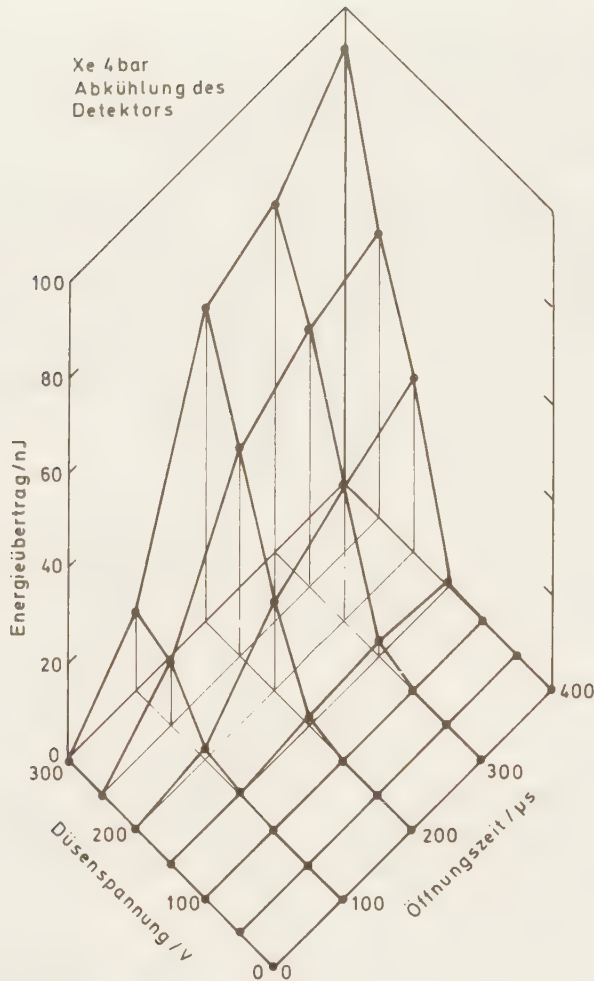
Abb. IV.27: FIG-Signale  
für Xe (2 bar)

maximum. Man erkennt in allen Fällen, daß das PVDF-Signal bei höheren Düsenspannungen stärker ansteigt als das FIG-Signal. Außerdem setzt das PVDF-Signal erst bei höheren Düsenspannungen ein.

Aus der Vielzahl der Messungen sind in Abb. IV.32, IV.33 die Meßreihen für 4 bar und 100  $\mu$ s Öffnungszeit herausgegriffen. Im Ionisationsmanometersignal erkennt man 3 Bereiche. Ein erstes Maximum, das sich mit zunehmender Düsenspannung kaum ändert, ein Hauptmaximum, das sich erst mit wachsender Düsenspannung ausbildet und dann den dominierenden Teil darstellt. Außerdem ein nachfolgendes 3. Maximum, das in Form und Amplitude auch deutlich von der Düsenspannung abhängt.

Betrachtet man im Vergleich dazu das PVDF-Signal, so sieht man bei 150 V im Rauschen eine geringe Erwärmung (negative Ordinatenrichtung). Bei 200 V beobachtet man eine ebenso geringe Erwärmung (anderer Maßstab!) mit nachfolgender deutlicher Abkühlung der Detektoroberfläche.

Ein Vergleich sämtlicher Meßkurven legt die Vermutung nahe, daß der erste Peak des Xe-Gaspulses die Oberfläche erwärmt, während das Hauptmaximum Abkühlung bewirkt. Denn ist nur der 1. Peak im FIG-Signal zu sehen, beobachtet man nur Erwärmung, sind erstes und Hauptmaximum vergleichbar, beobachtet



*Abb. IV.28: PVDF-Signale  
für Xe (4 bar)*

man anfängliche Erwärmung mit nachfolgender Abkühlung, ist das Hauptmaximum dominierend, beobachtet man ausschließlich Abkühlung.

Eine möglich Erklärung ist, daß die schnellen Teilchen des ersten Maximums hauptsächlich aus leichten Xe-Atomen bestehen, während die langsameren Teilchen des Hauptmaximums z.T. aus schwereren Xe-Clustern bestehen. Diese Cluster setzen bei der Adsorption auf der Oberfläche in etwa die Adsorptionswärme eines Xe-Atoms frei. Auf der Oberfläche brechen sie in Atome oder kleinere Cluster auseinander und nehmen daher bei der Desorption (Abschluß des Streuprozesses) mehr Energie von der Oberfläche in Form der Desorptionsenergie mit, was die Abkühlung bewirkt.

Zur Verifikation dieses Modells wurden die Xe-Gaspulse mit einem Quadrupol-Massenspektrometer untersucht. Man erhält zeitaufgelöste Signale, die jedoch im Gegensatz zum FIG zusätzlich noch nach verschiedenen Massen getrennt sind.

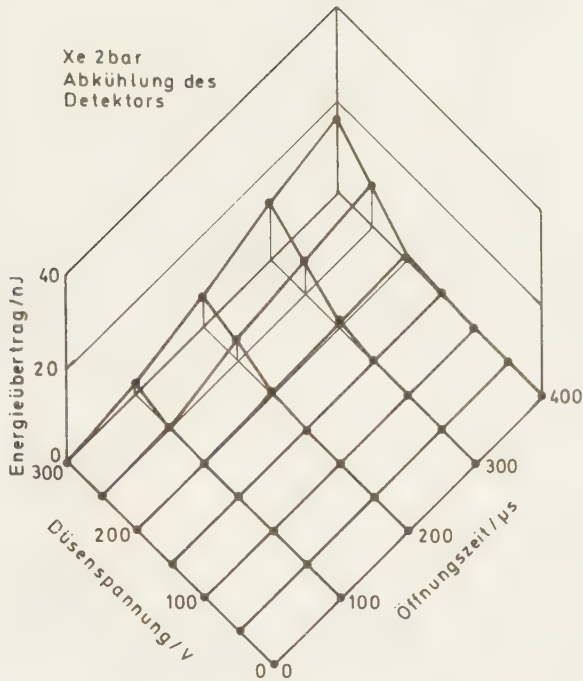


Abb. IV.29: PVDF-Signale  
für Xe (2 bar)

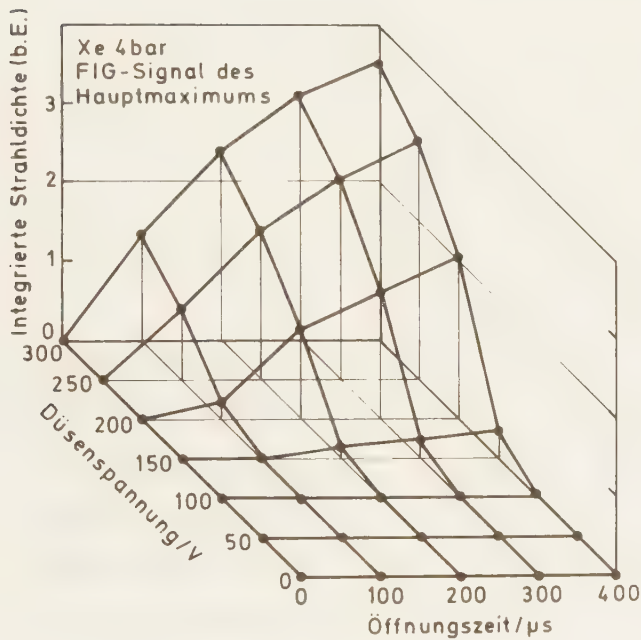


Abb. IV.30: FIG-Signale  
des Hauptmaximums für  
Xe (4 bar)

Die wichtigsten Xe-Isotope haben die Massen 129, 131 und 132 (je  $\approx 25\%$ ). Für die Messungen wurde die Masse 130 gewählt, gleichzeitig jedoch die Auflösung so reduziert, daß die Beiträge aller wichtigen Isotope erfaßt wurden. Mit der so gewählten Auflösung brachte eine Abstimmung des Massenfilters auf Masse 131

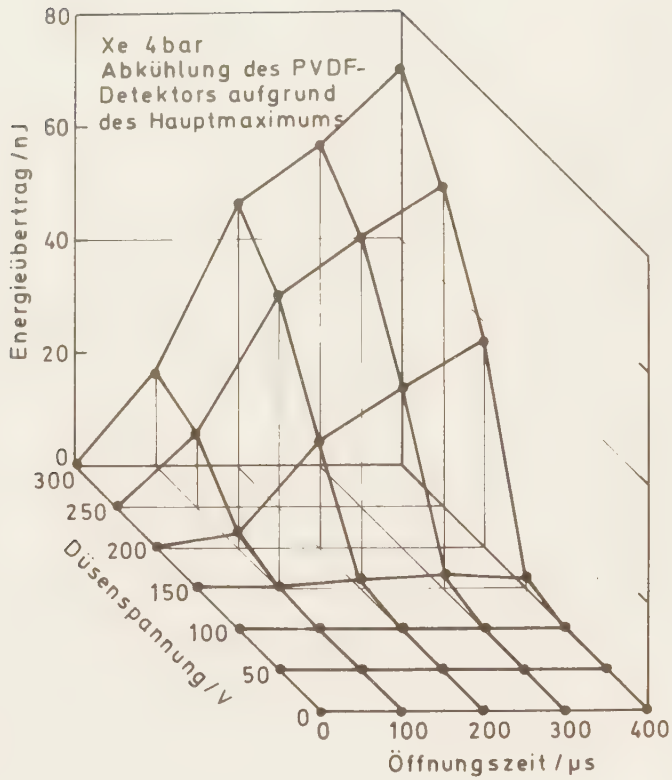


Abb. IV.31: PVDF-Signale des Hauptmaximums für Xe (4 bar)

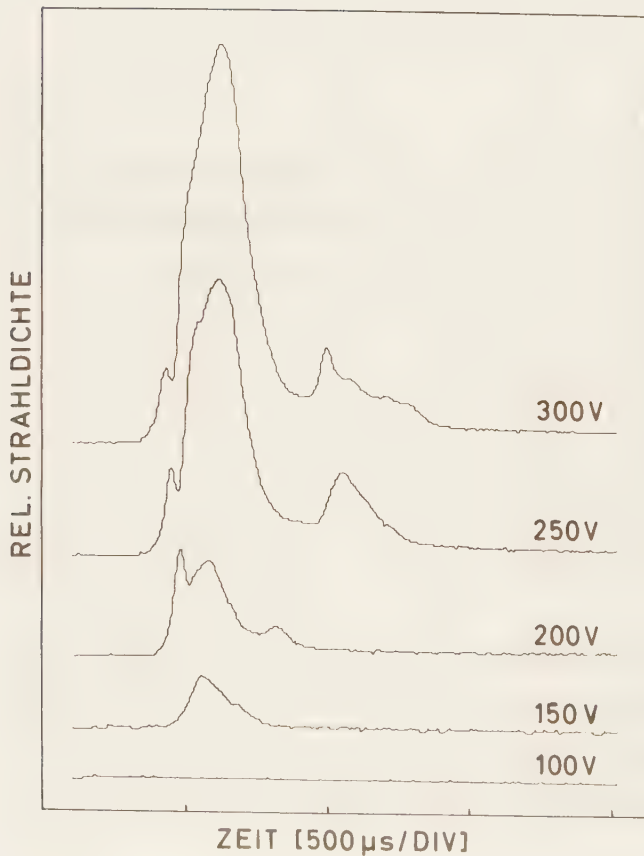
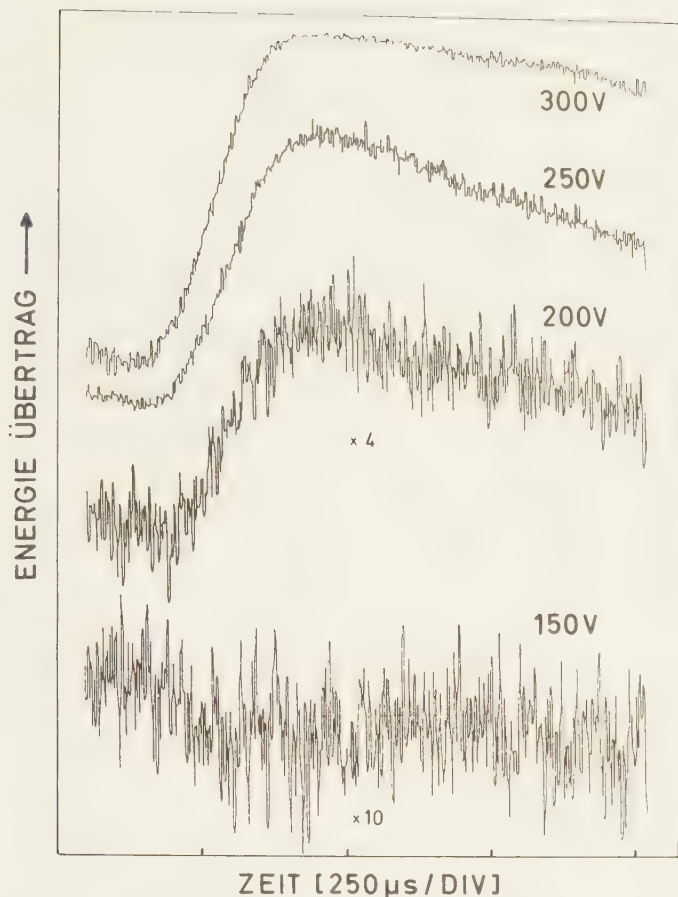


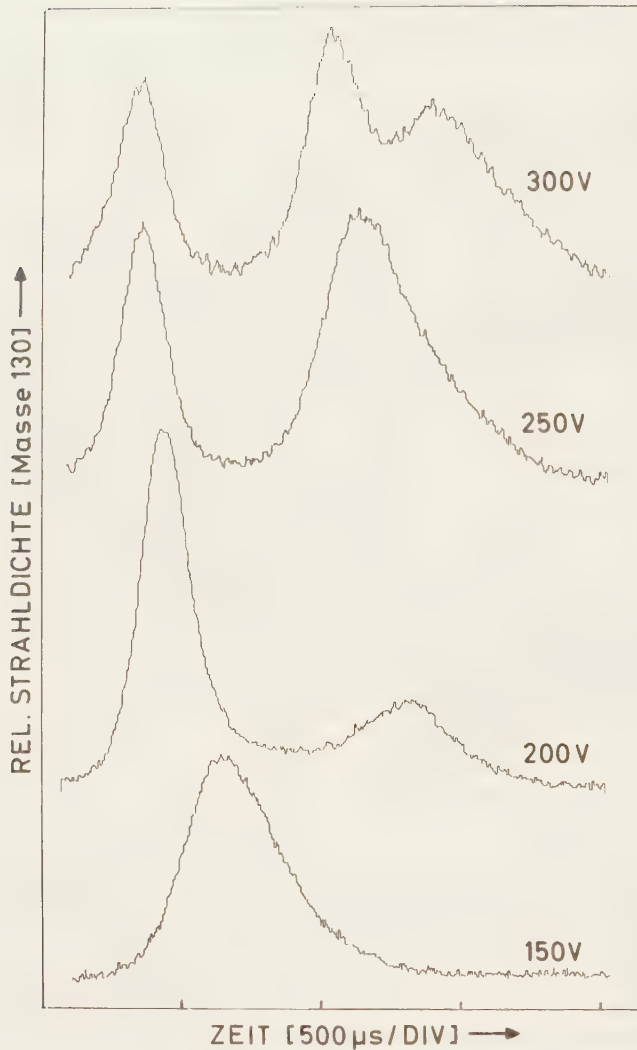
Abb. IV.32: FIG-Meßreihe mit Xe (4 bar);  $t_D = 100 \mu$ s; die Düsenspannung ist an den jeweiligen Kurven angegeben.



*Abb. IV.33: PVDF-Meßreihe mit Xe (4 bar);  $t_D = 100\mu s$ ; die Düsenspannung und der Verstärkungsfaktor sind an den jeweiligen Kurven angegeben.*

keine wesentliche Änderung der Signale. Ein Vergleich der in Abb. IV.34 gezeigten Massenspektrometersignale mit den FIG-Messungen zeigt einen deutlichen Unterschied. Das Hauptmaximum des FIG-Signals ist bei der Monomerenmasse nicht zu beobachten. Zunächst wurde vermutet, daß es sich bei der Dimeren- bzw. Trimerenmasse zeigen würde, diese Vermutung wurde aber durch die Messungen nicht bestätigt. Man beobachtet bei den höheren Clustern eine deutliche Verspätung des Signalanstiegs, also ein mehr oder weniger vollständiges Verschwinden des ersten Peaks, aber nicht das gesuchte Hauptmaximum. Da mit dem Massenspektrometer nur bis zur Masse 511 gemessen werden konnte, war ein direkter Nachweis noch höherer Cluster nicht möglich.

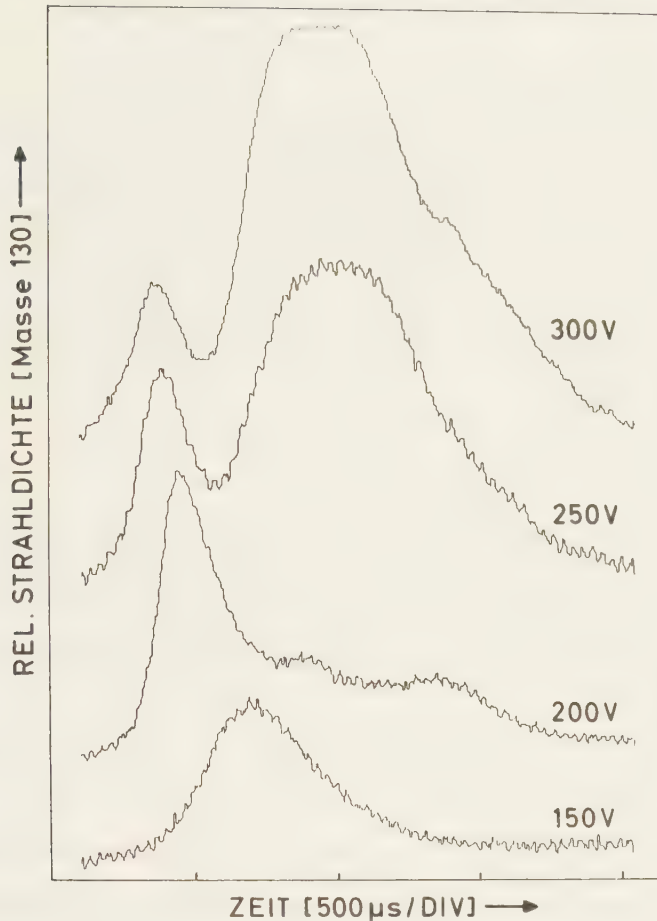
Daher wurde direkt hinter das Ionisationsvolumen des Massenspektrometers eine Quarzscheibe gestellt, die durch Streuung die höheren Cluster zerlegen und so dem Nachweis zugänglich machen sollte. Die Ergebnisse sind in Abb. IV.35 gezeigt. Man erkennt im Vergleich zu Abb. IV.34 ein deutliches Signal an der Stelle des Hauptmaximums. Dieses verschwindet wie erwartet bei geringen Düsenspannungen.



*Abb. IV.34: Zeitaufgelöste Signale des Massenspektrometers für die häufigsten Xe-Isotope (siehe Text)*

Damit ist gezeigt, daß die Kühlung der Oberfläche bei der Xe-Streuung durch Fragmentierung höherer Cluster im Streuprozess geschieht. Eine Erklärungsmöglichkeit wurde bereits angedeutet. Bei der Adsorption von Xe-Dimeren oder Polymeren auf der Oberfläche wird eine dem Xe-Atom vergleichbare Adsorptionswärme frei. Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche brechen die Cluster auseinander, wozu deren Bindungsenergie aufgewendet werden muß. Bei der anschließenden Desorption muß die Desorptionsenergie für eine erhöhte Teilchenzahl aufgebracht werden, was wiederum der Oberfläche Energie entzieht.

Es gibt noch eine andere Erklärung für die Abkühlung der Oberfläche durch Streuung von Edelgasclustern [155]: Einem einzelnen Edelgasatom kann keine Temperatur zugeordnet werden. Die Strahltemperatur ergibt sich erst aus der



*Abb. IV.35: Zeitaufgelöste Massenspektrometersignale für die häufigsten Xe-Isotope (siehe Text), gemessen mit einer hinter dem Ionisationsvolumen angebrachten Streuscheibe*

Geschwindigkeitsverteilung der vielen Atome des Strahls im Schwerpunktsystem. Lagern sich mehrere Atome zu einem Cluster zusammen, so können diesem in begrenzter Weise bereits, je nach Größe, Festkörpereigenschaften zugesprochen werden, also auch eine Temperatur. Im Schwerpunktsystem stellt sich der Streuprozess dann so dar, als ob das kalte (ruhende) Cluster von einem wärmeren "Hammer" (Oberfläche) getroffen wird. Dabei zerbricht es und entzieht der Oberfläche aufgrund des thermischen Kontaktes während der Streuung Energie.

Für eine erste Beurteilung muß man beide Erklärungsmodelle und die sich daraus ergebenden möglichen Kühleffekte vergleichen. Die Bindungsenergie physisorbierter Schichten beträgt typischerweise  $3 \text{ kcal/mol}$  (siehe z.B. [76]), entsprechend  $130 \text{ meV}$ . Die Wärmekapazität des Xenon wird mit etwa  $5 \text{ cal/mol K}$  [156], also  $0,22 \text{ meV/K}$  angegeben. Die Van der Waals Bindungen im Cluster kann man mit etwa  $50 \text{ meV}$  annehmen. Zerbricht ein Cluster aus  $N$  Atomen in zwei gleich große Fragmente, so ist dazu in etwa die Energie  $N^{2/3} \cdot 50 \text{ meV}$  nötig. Bei Zerlegung in  $M = 2^m$  gleich große Bruchstücke müssen entsprechend  $m \cdot N^{2/3}$  Bindungen

aufgebrochen werden.

Zusätzlich zu dieser Energie muß nach dem ersten Modell die Desorptionsenergie für  $(M - 1)$  Fragmente aufgebracht werden, also  $(M - 1) \cdot 130 \text{ meV}$ . Im zweiten Modell wird die Kühlung durch die Aufheizung der Xe-Cluster aufgrund des thermischen Kontakts erklärt. Nimmt man eine maximale Aufheizung von  $100 \text{ K}$  an, so ist hierzu die Energie  $N \cdot 22 \text{ meV}$  nötig. Die Abkühlung der Oberfläche aufgrund des ersten Modells ist also größer, falls

$$(M - 1) \cdot 130 \text{ meV} \geq N \cdot 22 \text{ meV} \quad (\text{IV.24})$$

gilt. (Die Energie zum Bruch der Cluster-Bindungen ist in beiden Modellen gleich, braucht also beim Vergleich nicht berücksichtigt zu werden.) Die Anzahl der Atome in den Fragment-Clustern ist  $\tilde{N} = N/M$ . Daraus ergibt sich die Bedingung

$$\frac{\frac{N}{\tilde{N}} - 1}{N} > 0,17 \implies \frac{1}{\tilde{N}} - \frac{1}{N} > 0,17 \quad (\text{IV.25})$$

Welches Modell eine effektive Kühlung der Oberfläche erklären kann, hängt also von den Clustergrößen vor und nach der Streuung ab. Für primäre Cluster mit  $N < 6$ , die bei der Streuung in zwei Fragmente zerfallen, ist die Bedingung erfüllt, ebenso, falls ein Cluster mit  $N = 50$  in zehn gleich große Teile zerfällt. Im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  vereinfacht sich die Bedingung (IV.25) zu

$$\frac{1}{\tilde{N}} > 0,17 \iff \tilde{N} < 5,9 \quad (\text{IV.26})$$

Ein detaillierteres Verständnis der Prozesse, die zur Kühlung der streuenden Oberfläche führen, kann daher durch genaue Bestimmung der Clustergrößen vor und nach der Streuung gewonnen werden. Außerdem ist eine exakte Bestimmung der Teilchenzahl im Clusterstrahl nötig, um aus den gemessenen makroskopischen Energieüberträgen den mittleren Energietransfer des Elementarprozesses zu berechnen.

## V. AUSBLICK

Die Messungen zur Photoelektronen- und Ionenemission haben gezeigt, daß bei Laserbeleuchtung verschiedener Oberflächen, wie z.B. Quarz, die Erzeugung von Photoelektronen und, bei entsprechenden Energiedichten, auch Ionen ein wesentlicher Prozeß ist, der sich kaum unterdrücken läßt. Dies muß z.B. bei weiteren LCVD-Experimenten oder auch bei der Laserdesorption berücksichtigt werden.

Da die Experimente zur Photo- und Thermoemission an Aerosolen neuartig sind und hier erstmalig eine Aufladung von *sub* $\mu$ m Partikeln mit Lasern erreicht wurde, bleiben zwangsläufig einige Fragen offen. Viele dieser Fragen haben sich jedoch erst durch die beschriebenen Experimente ergeben. So ist z.B. eine Verbesserung des Modells zur thermischen Emission wichtig. Es muß in weiteren Experimenten geklärt werden, welche Stoffklassen sich mit dem beschriebenen Verfahren aufladen lassen. Die Änderung des Emissionsverhaltens, die für Coronen-bedeckte Graphit-Aerosole beobachtet wurde, muß auch für andere Adsorbate untersucht werden.

Aus den bisher erzielten Ergebnissen ergeben sich aber bereits einige wissenschaftlich und technologisch wichtige Möglichkeiten. Die effiziente Aufladung von Partikeln, die als Verunreinigung in Prozeßgasen vorliegen, mit sichtbarem Licht, ermöglicht eine elektrostatische Abscheidung und somit eine Reinigung bzw. Filtration. Hier ist der besondere Vorteil, daß mit sichtbarem Licht noch keine photolytische Spaltung der Trägergase verursacht wird. Darüberhinaus ist die Energieschwelle für den unspezifischen dielektrischen Durchbruch im sichtbaren Bereich des Spektrums besonders hoch. Eine weitere Anwendung ist die gezielte Abscheidung der aufgeladenen Partikel in einem elektrostatischen Feld. Weiterhin ist die Erzeugung relativ monodisperser Partikel mit diesem Prozeß möglich, da die Aufladung bei gegebener Laserintensität bevorzugt für eine bestimmte Partikelgröße erfolgt. Da sich saubere und Adsorbat-bedeckte Partikel im Emissionsverhalten unterscheiden, bietet sich die Möglichkeit einer empfindlichen Analytik, z.B. bei der Partikelemission aus Verbrennungsprozessen.

Bei der Streuung am pyroelektrischen Detektor sind weitere Experimente vorbereitet, um die genaue Bestimmung der Teilchenzahlen im Molekularstrahl zu ermöglichen. Damit ist es dann möglich, den Energieübertrag im elementaren

Streuprozess zu berechnen. Der Detektor kann aber auch als einfacher "Clusterdetektor" benutzt werden. Gelingt es, die Clustergrößen vor und nach der Streuung zu bestimmen, so ergeben sich zusätzlich weitreichende Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Wechselwirkung von Clustern mit Oberflächen.

Bei der quantenmechanischen Berechnung von Streuprozessen sind, neben den Parametern des ungestreuten Strahls, der Haftkoeffizient sowie die Form und speziell die Tiefe des Oberflächenpotentials wichtig, um Streuerverteilungen und den Energieübertrag zwischen Molekularstrahl und Oberfläche zu berechnen (siehe z.B. [157]). Gelingt es nun den Energieübertrag direkt zu messen, so kann man durch Vergleich von experimentellen und rechnerischen Verteilungen Rückschlüsse auf die spezielle Form und Tiefe des Oberflächenpotentials ziehen.

Der pyroelektrische Detektor läßt sich bei vielen Meßproblemen benutzen, z.B. als Energie- oder Leistungsmeßgerät für elektromagnetische Strahlung. Bei Oberflächenreaktionen, die von gepulsten Lasern ausgelöst werden, findet auch ein möglicher Energieübertrag zur Oberfläche gepulst statt und ist daher prinzipiell mit einem pyroelektrischen Detektor nachweisbar.

Auch für die Adsorbatspektroskopie ergeben sich neue Möglichkeiten. Beleuchtet man die Oberfläche des Detektors mit einem frequenzmodulierten Diodenlaser in einem Frequenzbereich, in dem sich die optischen Eigenschaften der Oberfläche kaum ändern, so wird der Detektor nach kurzer Zeit seinen Nullpunkt auf diese "Beleuchtungsverhältnisse" einstellen. Bringt man nun ein Adsorbat auf die Oberfläche, das im untersuchten Wellenlängenbereich absorbiert, so kann man im frequenzmodulierten Betrieb diese Absorption des Adsorbats (und zwar ausschließlich diese) mit dem pyroelektrischen Detektor messen.

Besondere Anwendungsmöglichkeiten zeichnen sich aber im Bereich der Detektorfelder ("Array") ab. Hierbei werden mehrere gleichartige Detektoren, die jedoch unterschiedliche Oberflächen besitzen, auf engstem Raum angeordnet. Leitet man nun ein Gas über das Detektorfeld, so finden mit den verschiedenen Oberflächen unterschiedliche Wechselwirkungen statt, und man mißt in den einzelnen Kanälen unterschiedliche Signale. Das Verhältnis der Signale in den einzelnen Kanälen zueinander kann aber als Charakteristikum der eingeleiteten Substanz erkannt werden. Mit Hilfe solcher "chemischer Sensoren" könnte z.B. ein künstlicher Ge-

ruchssensor [158] entwickelt werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Bloembergen: AIP Conf. Proc. (USA) **50**, 1 (1978)
- [2] R. Kullmer und D. Bäuerle: Appl. Phys. **A 43**, 227 (1987)
- [3] G. M. Davis, M. C. Gower, C. Fotakis, T. Efthimiopoulos und P. Agryrakis: Appl. Phys. **A 36**, 27 (1985)
- [4] R. Srinivasan: in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 359
- [5] R. Yen, J. M. Liu, H. Kurz und N. Bloembergen: in *Laser and Electron-Beam Interaction with Solids*, Hrsg. B. R. Appleton und G. K. Celler (Elsevier 1982) p. 37
- [6] J. Bohandy, B. F. Kim und F. J. Adrian: J. Appl. Phys. **60**, 1538 (1986)
- [7] S. Metev: in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 143
- [8] Y. Rytz-Froidevaux: Appl. Phys. **A 37**, 121 (1985)
- [9] D. Bäuerle: *Chemical Processing with Lasers* (Springer, Berlin, Heidelberg 1986)
- [10] N. Mino, M. Kobayashi, M. Konagai und K. Takahashi: J. Appl. Phys. **59**, 2216 (1986)
- [11] H. Schröder, S. Metev, W. Robers und B. Rager: in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 71
- [12] H. Schröder, K. L. Kompa, D. Masci und I. Gianinoni: Appl. Phys. **A 38**, 227 (1985)
- [13] H. Schröder, I. Gianinoni, D. Masci und K. L. Kompa: in *Laser Processing and Diagnostics*, Hrsg. D. Bäuerle (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984) p. 257

- [14] H. Yokoyama, F. Uesugi, S. Kishida und K. Washio: Appl. Phys. **A37**, 25 (1985)
- [15] S. D. Allen, J. A. Goldstone, J. P. Stone und R. Y. Jan: J. Appl. Phys. **59**, 1653 (1986)
- [16] T. R. Jervis: J. Appl. Phys. **58**, 1400 (1985)
- [17] B. Rager, W. Robers, H. Schröder und K. L. Kompa: in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 101
- [18] H. Schröder, B. Rager, S. Metev, N. Rösch und B. Jörg: in *Interfaces Under Laser Irradiation*, Hrsg. L. D. Laude, D. Bäuerle, M. Wautelet (M. Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, Lancaster 1987) p. 255
- [19] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess und W. Steinmann: Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985)
- [20] G. Borstel: Appl. Phys. **A 38**, 193 (1985)
- [21] G. L. Weissler: in *Handbuch der Physik XXI*, Hrsg. S. Flügge (Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956)
- [22] P. J. Vernier: in *Progress in Optics XIV*, Hrsg. E. Wolff (North-Holland 1976) p. 247
- [23] M. P. Seah und W. A. D. Dench: Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979)
- [24] J. Halbritter: Appl. Phys. **A 39**, 49 (1986)
- [25] M. Cardona und L. Ley: in *Topics in Applied Physics (Vol 26): Photoemission in Solids I*, Hrsg. M. Cardona und L. Ley (Springer-Verlag, Berlin 1978)
- [26] L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984) p. 89

- [27] R. H. Good und E. W. Müller: in *Handbuch der Physik XXI*, Hrsg. S. Flügge (Springer, Berlin 1956) p. 176
- [28] J. M. Derochette: *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 337 (1983)
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982)
- [30] R. T. Williams, M. N. Kabler, J. P. Long, J. C. Rife und T. R. Royt: in *Laser and Electron-Beam Interaction with Solids*, Hrsg. B. R. Appleton und G. K. Celler (Elsevier 1982) p. 97
- [31] G. Farkas: in *Acta Physica Austriaca, Suppl. XX* (Springer 1979) p. 117
- [32] R. Yen, J. Liu und N. Bloembergen: *Opt. Comm.* **35**, 277 (1980)
- [33] S. Yamamoto, H. Yokogawa und H. Hashimoto: *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1934 (1985)
- [34] D. B. Hibbert und A. Goodman: *Int. J. Electronics* **59**, 701 (1985)
- [35] D. B. Hibbert und A. J. B. Robertson: *Int. J. Electronics* **46**, 109 (1979)
- [36] P. J. Donders, K. W. Hadley und M. J. G. Lee: *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 2074 (1985)
- [37] M. Kemmler, G. Wartmann und D. von der Linde: *Appl. Phys. Lett.* **45**, 159 (1984)
- [38] C. Karner, A. Mandel und F. Träger: *Appl. Phys A* **38**, 19 (1985)
- [39] P. Baeri, S. U. Campisano, E. Rimini und J. P. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **45**, 398 (1984)
- [40] D. J. Gibbons: in *Optics And Laser Technology* (Butterworth & Co Publishers 1983) p. 95
- [41] J. T. Lin und T. F. George: *J. Appl. Phys.* **54**, 382 (1983)

- [42] Y. Kawamura, K. Toyoda und M. Kawai: Appl. Phys. Lett. **45**, 307 (1984)
- [43] A. M. Malvezzi, J. M. Liu und N. Bloembergen: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **23**, 135 (1984)
- [44] A. M. Malvezzi, H. Kurz und N. Bloembergen: Appl. Phys. **A 36**, 143 (1985)
- [45] J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin und W. P. Dyke: Phys. Rev. **92**, 45 (1953)
- [46] G. A. Massey: IEEE J. Quant. Electr. **QE-19**, 873 (1983)
- [47] F. Kohlrausch: *Praktische Physik Bd. III* (B. G. Teubner, Stuttgart 1968) p. 95
- [48] R. M. Eastment und C. H. B. Mee: J. Phys. **F 3**, 1738 (1973)
- [49] A. Robertson: Int. J. Electronics **51**, 607 (1981)
- [50] H. M. Musal, jr.: in *Proc. of the Int. Conf. on Lasers '80; New Orleans, Dec. 1980* (Macmillan, VA, USA: STS Press 1981) p. 81
- [51] G. Farkas, S. L. Chin, P. Galarneau und F. Yergeau: Optics Comm. **48**, 275 (1983)
- [52] G. Farkas, S. L. Chin: Appl. Phys. **B 37**, 141 (1985)
- [53] W. Pong: J. of Appl. Phys. **40**, 1733 (1969)
- [54] T. Huen und F. Wooten: Solid State Comm. **9**, 871 (1971)
- [55] R. J. L. Grard und J. K. E. Tunaley: J. of Geophysical Res. **76**, 2498 (1971)
- [56] C. B. Wheeler: J. Phys. A: Math. Gen. **13**, 1873 (1980)
- [57] C. H. Lee, P. E. Oettinger, A. Sliski und M. Fishbein: Rev. Sci. Instrum. **56**, 560 (1985)

- [58] C. H. Lee, P. E. Oettinger et al.: IEEE Transactions on Nucl. Sci. NS-  
**32**, 3045 (1985)
- [59] G. A. Nagy und M. Szilágyi: *Introduction to the Theory of Space-Charge Optics* (Macmillan, London, Basingstoke 1974)
- [60] G. A. Massey und M. D. Jones: J. Appl. Phys. **52**, 3780 (1981)
- [61] I. S. Gradshteyn und I. M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series und Products* (Academic Press, New York, London 1965)
- [62] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik* (Nauka, Moskau und B. G. Teubner, Leipzig 1979)
- [63] Y. Kawamura, K. Toyoda und M. Kawai: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **A 250**, 77 (1986)
- [64] J. S. Fraser, R. L. Sheffield und E. R. Gray: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **A 250**, 71 (1986)
- [65] M. L. Sloan und H. A. Davis: Phys. Fluids **25**, 2337 (1982)
- [66] G. A. Massey: IEEE J. Quant. Electr. **QE-20**, 103 (1984)
- [67] M. V. Gomoyunova: Sov. Phys. Usp. **25**, 58 (1982)
- [68] L. J. Brillson: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1137 (1979)
- [69] F. J. Himpsel: Appl. Phys. **A 38**, 205 (1985)
- [70] H. Metiu: Progr. in Surf. Sci. **17**, 153 (1984)
- [71] H. Mayer: Z. Physik **115**, 729 (1940)
- [72] L. Walldén: Phys. Rev. Lett. **54**, 943 (1985)
- [73] P. C. Stair und E. Weitz: J. Opt. Soc. Am. **B 4**, 255 (1987)
- [74] W. H. Weber und G. W. Ford: J. Opt. Soc. Am. **B 4**, 261 (1987)
- [75] Q. Y. Ying und H. S. Kwok: Mat. Res. Soc. Symp. **74**, 179 (1987)

- [76] A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley & Sons, New York 1982) p. 520
- [77] B. Rager: Dissertation, LMU München (1987)
- [78] L. G. Christophorou, D. L. McCorkle und A. A. Christodoulides: in *Electron-Molecule Interaction and Their Applications*, Hrsg. L. G. Christophorou (Academic Press 1984) p. 554
- [79] M. Fiebig, M. Hilgenstock und H. A. Riemann: in *Aerosols: Formation and Reactivity* (2nd Int. Aerosol Conf., Berlin 1986) p. 923
- [80] D. Swatik: in *Electrostatics and its Applications*, Hrsg. A. D. Moore (John Wiley + Sons, New York 1973) p. 311
- [81] J. Bloem: in *Proc. 7th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition 1979*, Hrsg. T. O. Sedgwick und H. Lydtin (The Electrochemical Society, Princeton, NJ 1979)
- [82] S. Davison, S. Hwang, J. Wang und J. Gentry: *Langmuir* **1**,150 (1985)
- [83] A. Zagnit'ko und A. Kirsh: *Russian Journal of Physical Chemistry* **59**, 95 (1985)
- [84] H. C. Yeh und Y. S. Cheng: *Environ. Sci. Technol* **14**, 726 (1980)
- [85] H. Calcote: in *Ionic Mechanisms of Soot Formation*, Hrsg. J. Lahay und G. Prado (Plenum Press, London. European Committee for Standardisation, European Standards, part 9, Rue Breberode, B-1000 Brüssel
- [86] R. Peyrous und R.-M. Lapeyre: *Atmos. Environ.* **16**, 959 (1982)
- [87] L. Chernyi: *Sov. Phys. Dokl.* **28**, 616 (1983)
- [88] D. Hendricks: in *Electrostatics and its Applications*, Hrsg. A. Moore (John Wiley + Sons, New York 1973) p. 64
- [89] H. Burtscher, L. Scherrer, H.-C. Siegmann, A. Schmitt-Ott und B. Federer: *J. Appl. Phys.* **53**, 3787 (1982)

- [90] R. Nießner und C. Helsper: DE-Patent 3409932
- [91] R. Cox: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **290**, 543 (1979)
- [92] H. Wagner und R. Zellner: Angewandte Chemie **91**, 707 (1979)
- [93] S. I. Anisimov, V. A. Benderskii und G. Farkas: Sov. Phys. Usp. **20**, 467 (1977)
- [94] W. Fuß und K. L. Kompa: Prog. Quant. Electron. **7**, 117 (1981)
- [95] R. Nießner: J. Aerosol Sci. **17**, 705 (1986)
- [96] B. Liu, D. Pui und A. Kapadia: in *Aerosol Measurement*, Hrsg. D. Lundgren et al. (University Press of Florida, Gainesville 1979) p. 341
- [97] R. Vijayakumar und K. Whitby: Aerosol Sci. and Techn. **3**, 25 (1984)
- [98] D. Schulz, H. Mießner und K. H. Keckner: Z. Phys. Chemie **257**, 757 (1976)
- [99] R. Nießner, D. Klockow, H. Fißan und F. Kapitza: J. Aerosol Sci. **13**, 223 (1982)
- [100] J. Agarwal und G. Sem: J. Aerosol Sci. **11**, 343 (1980)
- [101] H. Burtscher, R. Nießner und A. Schmitt-Ott: in *Aerosols: Science, Technology and Industrial Applications of Airborne Particles*, Hrsg. B. Y. H. Liu et al. (Elsevier, New York 1984) p. 443
- [102] R. Nießner: priv. Mitteilung über unveröffentlichte Versuche bei der Fa. Lambda Physik, Göttingen
- [103] R. Yen, P. Liu, M. Dagenais und N. Bloembergen: Opt. Comm. **31**, 334 (1979)
- [104] W. J. Siekhaus, J. H. Kinney, D. Milam und L. L. Chase: Appl. Phys. A **39**, 163 (1986)

- [105] N. Bloembergen, H. Kurz, J. M. Liu und R. Yen: in *Laser and Electron-Beam Interaction with Solids*, Hrsg. B. R. Appleton und G. K. Celler (Elsevier 1982) p. 3 und 29
- [106] A. Lietoila und J. F. Gibbons: Appl. Phys. Lett. **40**, 624 (1982)
- [107] H. Burtscher und A. Schmitt-Ott: J. Aerosol Sci. **17**, 699 (1986)
- [108] W. Schottky: Z. Phys. **14**, 63 (1923)
- [109] R. E. Honig: RCA Rev. **23**, 567 (1962)
- [110] Sargent-Welch Scientific Company: Periodic Table of the Elements (7300 Linder Avenue, Skokie, Illinois 60076, 1968)
- [111] R. Nießner, H. Schröder, W. Robers und K. L. Kompa: J. Aerosol Sci. **19**, im Druck (1988)
- [112] B. Feuerbacher und B. Fitton: J. Appl. Phys. **43**, 1563 (1972)
- [113] H. Scheibel und J. Porstendörfer: J. Aerosol Sci. **14**, 113 (1983)
- [114] H. Vach, J. Häger, B. Simon, C. Flytzanis und H. Walther: Mat. Res. Soc. Symp. **51**, 25 (1985)
- [115] H. Vach, J. Häger, C. Flytzanis und H. Walther: in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 27
- [116] P. Pantelis: Shell Polymers **8**, 78 (1984)
- [117] Kynar<sup>TM</sup> Piezo Film, Technical Manual (Pennwalt Corporation, King of Prussia, Three Parkway, Philadelphia, PA 19102, USA 1983)
- [118] Symposium Proceedings, "Innovation durch piezo- und pyroelektrische Folien aus PVDF" (Deutsche Solvay-Werke, Solingen 1984)
- [119] A. Nöldechen: Umschau Heft **4**, 222 (1985)

- [120] R. H. Kingston: *Detection of Optical and Infrared Radiation* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978) p. 95
- [121] P. W. Forsbergh jr.: in *Handbuch der Physik XVII*, Hrsg. S. Flügge (Springer, Berlin 1956) p. 287
- [122] D. Dooley: *Laser & Applications*, 63 (Februar 1987)
- [123] C. B. Roundy und R. L. Byer: *Appl. Phys. Lett.* **21**, 512 (1972)
- [124] C. B. Roundy, R. L. Byer, D. W. Phillion und D. J. Kuizenga: *Optics Comm.* **10**, 374 (1974)
- [125] E. H. Putley: in *Optical and Infrared Detectors*, Hrsg. R. J. Keyes (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977) p. 71
- [126] E. L. Dereniak und D. G. Crowe: *Optical Radiation Detectors* (John Wiley & Sons, New York 1984)
- [127] W. Budde: *Physical Detectors of Optical Radiation* (Academic Press, New York, London 1983)
- [128] A. C. Tam und H. Coufal: *Appl. Phys. Lett.* **42**, 33 (1983)
- [129] A. C. Tam und H. Coufal: *J. de Physique* **C6-10**, 10 (1983)
- [130] H. Coufal: *Appl. Phys. Lett.* **44**, 59 (1984)
- [131] P. Hess: in *Topics in Current Chemistry, Vol. 111* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1983) p. 1
- [132] G. Busse und A. Rosencwaig: *Appl. Phys. Lett.* **36**, 815 (1980)
- [133] H. Coufal und P. Hefferle: *Appl. Phys. A* **38**, 213 (1985)
- [134] H. Coufal und W. Lee: *Appl. Phys. B* **44**, 141 (1987)
- [135] I. Hussla, H. Coufal, F. Träger und T. J. Chuang: *Can. J. Phys.* **64**, 1070 (1986)

- [136] R. V. Ambartzumian, G. N. Makarov und A. A. Puretzky: Optics Comm. **34**, 81 (1980)
- [137] V. M. Apatin und G. N. Makarov: Appl. Phys. **B 28**, 367 (1982)
- [138] R. V. Ambartzumian, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov, A. A. Puretzky und B. A. Chayanov: Appl. Phys. **22**, 409 (1980)
- [139] V. M. Apatin, L. M. Dorozhkin, G. N. Makarov und G. M. Pleshkov: Appl. Phys. **B 29**, 273 (1982)
- [140] W. Radloff, V. Stert und H.-H. Ritze: Appl. Phys. **A 38**, 179 (1985)
- [141] V. J. Trava-Airoldi, M. E. Sbampato, A. M. dos Santos und C. C. Ghizoni: J. Appl. Phys. **61**, 2674 (1987)
- [142] B. Hahn: Dissertation, TH Darmstadt 1983
- [143] *Lexikon der Physik*, Hrsg. H. Franke (Franck'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1969)
- [144] M. G. Broadhurst und G. T. Davis: in *Electrets*, Hrsg. G. M. Sessler (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1987) p. 285
- [145] H. Coufal: IEEE Trans. on Electrical Insulations **EI-21**, 495 (1986)
- [146] H. Coufal: IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **UFFC-33**, 507 (1986)
- [147] S. B. Lang und D. K. Das-Gupta: Ferroelectrics **39**, 1249 (1981)
- [148] J. Tichý und G. Gautschi: *Piezoelektrische Meßtechnik* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1980) p. 227
- [149] H. Coufal: private Mitteilung
- [150] H.-G. Rubahn: Diplomarbeit; Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht 106/1985

- [151] K. Sattler: in *Advances in Solid State Physics Vol. 23.*, DPG-Frühjahrstagung, Freudenstadt 1983 (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1983) p. 1
- [152] J. Jortner: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 188 (1984)
- [153] H. Haberland: Phys. Bl. **40**, 69 (1984)
- [154] A. W. Castleman jr. und R. G. Keesee: Acc. Chem. Res. **19**, 413 (1986)
- [155] G. Benedek: private Mitteilung
- [156] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Achte Aufl. "Edelgase" (Verlag Chemie, Weinheim 1926) p. 188
- [157] W. Brenig: Physica Scripta **35**, 329 (1987)
- [158] K.-H. Plattig: Physik in unserer Zeit **18**, 146 (1987)

Veröffentlichungen und Vorträge, die im  
Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen.

H. Schröder, B. Rager, W. Robers und K. L. Kompa: "Simple Modells for Pulsed UV Laser Metallization and a New Deposition Technique"; MRS-Meeting, Symp. D, Boston 1985

W. Robers, K. L. Kompa und H. Schröder: "Wechselwirkung von UV-Laserimpulsen mit Oberflächen: Photoelektronen"; DPG-Frühjahrstagung 17. - 21. 3. 86 Heidelberg

R. Nießner, H. Schröder, W. Robers: "Verfahren und Einrichtung zum Ionisieren von Schwebeteilchen mittels optischer Strahlung"; Deutsche Patentanmeldung P3625711.0, 1986

B. Rager, W. Robers, H. Schröder und K. L. Kompa: "Beam Studies of LCVD"; EMRS-Tagung, Straßburg 1986 in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 101

H. Schröder, S. Metev, W. Robers und B. Rager: "Photochemistry of Surface Metallization with Excimer Lasers"; EMRS-Tagung, Straßburg 1986 in *Laser Processing And Diagnostics II*, Hrsg. D. Bäuerle, K. L. Kompa und L. Laude (Physique, Les Ulis 1986) p. 71

W. Robers, B. Rager, F. Kaspar, H. Schröder und K. L. Kompa: "Pyroelektrischer PVDF-Detektor zur Messung des Energieaustausches an Oberflächen"; DPG-Frühjahrstagung 16. - 19. 3. 1987 Innsbruck

R. Nießner, H. Schröder, W. Robers und K. L. Kompa: "Charging of Particles with Intense Visible Light Pulses"; zu veröffentl. in *J. Aerosol Sci.*

## DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

Herrn Prof. Dr. K. L. Kompa für Anregung und Unterstützung der Arbeit und die Möglichkeit, sie in seiner Abteilung "Laserchemie" am Max-Planck-Institut für Quantenoptik durchzuführen

Herrn Dr. H. Schröder für die Betreuung und hilfreiche Diskussionen über physikalische und technische Probleme

Herrn Prof. Dr. R. Nießner für Anregung, experimentelle Unterstützung, gute Zusammenarbeit und viele klärende Diskussionen im Zusammenhang mit den Aerosol-Experimenten

Herrn Dr. B. Rager für die konstruktive Zusammenarbeit und die Möglichkeit, die von ihm entwickelte und aufgebaute Molekularstrahlapparatur nach ersten, gemeinsam erzielten Ergebnissen für weitere Messungen mit dem pyroelektrischen Detektor zu benutzen

Herrn Prof. Dr. S. Metev, Herrn Dr. J. Ganz und meinem Mit-Doktoranden F. Kaspar für gute Zusammenarbeit im Labor und viele interessante Gespräche

Den Herren G. Brandl, W. Frisch, A. Raufer, J. Hartmann und F. Aigner für technische Unterstützung

Frau J. Pfister für die schnelle und exakte Anfertigung der Tuschezeichnungen, sowie Frau D. Beirer und Frau U. Brands für die Anfertigung der photographischen Reproduktionen

Allen Mitarbeitern der Abteilung "Laserchemie" für ein gutes Klima während der gesamten Arbeitsdauer

Meiner Frau für ihre Geduld, vor allem in der Endphase der Arbeit und meinem Sohn für meist ruhige Nächte.

Alle Genannten haben mich bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit sehr unterstützt.

## LEBENS LAUF

Name: Wilfried Robers

Geboren: am 2. 7. 1958 in Stadtlohn i. Westf. als zweites von drei Kindern des Kaufmanns Ludger Robers und der Hausfrau Monika Robers

Familie: seit dem 10. 8. 1984 verheiratet mit Angelika Robers (geb. Busen)  
20. 12. 1986 Geburt des Sohnes Markus

Ausbildung: 1965 - 1968 Hilgenberg-Schule in Stadtlohn

1968 - 1977 Alexander-Hegius-Gymnasium in Ahaus

1977 - 1984 Studium der Physik und Mathematik an der Westfälischen-Wilhelms-Universität in Münster

Nov. 1982 - Juni 1984 Diplomarbeit in Experimenteller Physik in der Abteilung für Elektronenmikroskopie von Prof. Dr. L. Reimer: *"Digitale Erfassung und Auswertung von Elektronenbeugungsdiagrammen"*

seit 1984 Studium der Physik (Promotion) an der Ludwig-Maximilians-Universität in München

Abschlüsse: 27. 9. 1983 Erstes Staatsexamen SekII für Physik und Mathematik

16. 6. 1984 Diplom im Fach Physik

Tätigkeiten: März 1983 - Aug. 1984 Beschäftigung als studentische (seit März 1984 als wissenschaftliche) Hilfskraft im Physikalischen Institut der WWU Münster

Seit Sept. 1984 Anstellung am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in der Abteilung von Prof. Dr. K. L. Kompa zur Promotion





